

AUGERELEKTRONENSPEKTROSKOPISCHE
UNTERSUCHUNGEN
AN METALL- UND LEGIERUNGSFILMEN

von

BRIGITTE HOFMANN

aus

Nürnberg

*Diss
Erlangen*

1085 255



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546226_0036

AUGERELEKTRONENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN METALL- UND LEGIERUNGSFILMEN

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

BRIGITTE HOFMANN

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung:

21. März 1985

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. D. Breitinger

Erstberichterstatter :

Prof. Dr. G. Wedler

Zweitberichterstatter:

Prof. Dr. P. Wißmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1982 bis März 1985 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Wedler danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut durchzuführen, seine vielfältigen Hinweise und Anregungen auf experimentellem Gebiet sowie die Hilfestellung bei der Deutung der Ergebnisse. Das Engagement von Herrn Wallner und der Mitarbeiter der Institutswerkstätten bei der Bewältigung zahlreicher technischer Probleme trug wesentlich zum Gelingen der Arbeit bei. Ihnen und allen Kollegen gebührt mein Dank für ihre Unterstützung in Wort und Tat.

Inhaltsverzeichnis

	Literaturverzeichnis	3
I.	Einleitung	7
II.	Experimenteller Aufbau	9
II.1	Apparatives	9
III.	Polykristalline Wismutfilme	27
III.1	Allgemeine Bemerkungen	27
III.2	Versuchsdurchführung	28
III.3	Meßergebnisse und Diskussion	29
III.3.1	Wismut auf Nickel/Glas-Substrat	29
III.3.2	Wismut auf Kupfer/Glas-Substrat	33
III.3.3	Wismut auf Glas-Substrat	37
III.4	Zusammenfassung	39
IV.	Carburisierte Eisenfilme	41
IV.1	Allgemeine Vorbemerkungen	41
IV.2	Anmerkungen zur Technik des Ionenstrahlputterns	44
IV.3	Experimentelle Durchführung	51
IV.4	Ergebnisse und Diskussion	53
IV.4.1	Augerelektronenspektren vor dem Ionenbeschuß	53
IV.4.2	Augerelektronenspektren nach dem Ionenbeschuß	56
IV.5	Zusammenfassung	67
V.	Kupfer-Nickel-Legierungen	69
V.1	Allgemeine Vorbemerkungen	69
V.2	Kupfer-Nickel-Legierungen	70
V.3	Aufgabenstellung	77
V.4	Versuchsdurchführung	78
V.5	Berechnung der Oberflächenzusammensetzung	80
V.6	Schichtdickenbestimmung	81
V.7	Intensitätsschwankungen während des Temperns	83
V.8	Ergebnisse und Diskussion	84
V.8.1	Gegenüberstellung der Filme Ni auf Cu und Cu auf Ni	84
V.8.2	Filme derselben Zusammensetzung mit unterschiedlichen Schichtdicken	87
V.9	Zusammenfassung	94

Literaturverzeichnis

- / 1/ C.C.Chang, Surface Sci. 25 (1971) 53.
- / 2/ C.C.Chang in "Characterization of Solid Surfaces", P.F.Kane
G.B.Larrabee (Hrsg.), Kapitel 20, Plenum Press, New York -
London 1974.
- / 3/ T.N.Rhodin, J.W.Gadzuk in "The Nature of the Surface Chemical
Bond", T.N.Rhodin, G.Ertl (Hrsg.), Kapitel 3, North-Holland
Amsterdam 1979.
- / 4/ M.P.Hooker, J.T.Grant, T.W.Haas, J. Vac. Sci. Technol. 13 (1976)
296.
- / 5/ G.Ertl, K.Wandelt, Surface Sci. 50 (1975) 479.
- / 6/ K.Wandelt, G.Ertl, Surface Sci. 55 (1976) 403.
- / 7/ M.P.Hooker, J.T.Grant, Surface Sci. 55 (1976) 741.
- / 8/ J.T.Grant, M.P.Hooker, Surface Sci. 62 (1977) 21.
- / 9/ H.P.Bonzel, H.J.Krebs, Surface Sci. 91 (1980) 499.
- /10/ H.P.Bonzel, H.J.Krebs, Surface Sci. 117 (1982) 639.
- /11/ K.Röll, Habilitationsschrift, Regensburg 1981.
- /12/ H.Shimizu, M.Ono, K.Nakayama, Surface Sci. 36 (1973) 817.
- /13/ T.J.Chuang, K.Wandelt, IBM Journal of Research and Development
22 (1978) 277.
- /14/ T.J.Chuang, K.Wandelt, Surface Sci. 81 (1979) 355.
- /15/ P.M.Hall, J.M.Morabito, D.K.Conley, Surface Sci. 62 (1977) 1.
- /16/ S.Mroczkowski, D.Lichtman, Surface Sci. 127 (1983) 119.
- /17/ C.C.Chang, Surface Sci. 48 (1975) 9.
- /18/ H.Tokutaka, K.Nishimori, K.Takashima, T.Ichinokawa, Surface
Sci. 133 (1983) 547.
- /19/ C.M.Liegener, Chem. Phys. Lett. 106 (1984) 201.
- /20/ C.M.Liegener, J. Phys. B: At. Mol. Phys. 16 (1983) 4281.
- /21/ C.M.Liegener, Phys. Rev. A 28 (1983) 256.
- /22/ B.Hofmann, Diplomarbeit, Erlangen 1981.
- /23/ H.Stein, Dissertation, Erlangen 1978.
- /24/ J.C.Rivière in "Practical Surface Analysis", D.Briggs, M.P.Seah
(Hrsg.), Kapitel 2, S.71, John Wiley & Sons Ltd. 1983.
- /25/ siehe Zitat /2/, S. 536.
- /26/ S.Sinharoy, M.Smith, L.L.Levenson, Surface Sci. 72 (1978) 710.

- /27/ J.Kleefeld, L.L.Levenson, Thin Solid Films 64 (1979) 389.
- /28/ K.Wöll, MPI-Göttingen, private Mitteilung.
- /29/ P.H.Holloway, D.M.Holloway, Surface Sci. 66 (1977) 635.
- /30/ G.Wedler, Chemisorption: An Experimental Approach, Butterworths, London 1976.
- /31/ E.Ziegler, private Mitteilung.
- /32/ P.W.Palmberg, G.E.Riach, R.G.Weber, N.C.MacDonald, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Industries Inc., Edina, Minnesota 1976.
- /33/ P.H.Holloway, J. Vac. Sci. Technol. 12 (1975) 1418.
- /34/ H.Körner, Dissertation, Erlangen 1983.
- /35/ A.Schmidt, Diplomarbeit, Erlangen 1984.
- /36/ H.Körner, H.Landes, G.Wedler, H.J.Kreuzer, Proc. 8th Int. Congr. Catal. Berlin 1984, IV, S. 145, Verlag Chemie, Weinheim 1984.
- /37/ H.Matsumoto, C.O.Bennett, J. Catal. 53 (1978) 331.
- /38/ S.Nagakura, J. Phys. Soc. Japan 14 (1959) 186.
- /39/ V.J.Kehrer, H.Leidheiser, J. Phys. Chem. 58 (1954) 550.
- /40/ H.Landes, unveröffentlichte Ergebnisse.
- /41/ J.T.Grant, T.W.Haas, Surface Sci. 24 (1971) 332.
- /42/ T.W.Haas, J.T.Grant, Appl. Phys. Lett. 16 (1970) 172.
- /43/ J.W.Coburn, Thin Solid Films 64 (1979) 371.
- /44/ S.Benninghoven, Z. Phys. 230 (1970) 403.
- /45/ S.Hofmann, Appl. Phys. 9 (1976) 59.
- /46/ P.Sigmund, Phys. Rev. 184 (1969) 838.
- /47/ H.Oechsner, Appl. Phys. 8 (1975) 185.
- /48/ R.Kelly, Surface Sci. 100 (1980) 85.
- /49/ S.Hofmann in "Practical Surface Analysis", D.Briggs, M.P.Seah (Hrsg.), S.146, John Wiley & Sons Ltd. 1983.
- /50/ P.S.Ho, Surface Sci. 72 (1978) 253.
- /51/ P.S.Ho, J.E.Lewis, H.S.Wildman, J.K.Howard, Surface Sci. 57 (1976) 393.
- /52/ G.Betz, Surface Sci. 92 (1980) 283.
- /53/ siehe Zitat /11/ S. 102.
- /54/ M.P.Seah, Thin Solid Films 81 (1980) 139.
- /55/ L.E.Rehn, H.Wiedersich, Thin Solid Films 73 (1980) 139.
- /56/ T.Okutani, M.Shikata, R.Shimizu, Surface Sci. 99 (1980) L 410.

- /57/ R.Kelly, O.Auciello, Surface Sci. 100 (1980) 135.
- /58/ G.W.Lewis, G.Kiriakides, G.Carter, M.J.Nobes, Surf. Interface Anal. 4 (1982) 141.
- /59/ E.Kny, J. Vac. Sci. Technol. 17 (1980) 658.
- /60/ H.J.Mathieu, J.B.Mathieu, D.E.McClure, D.Landolt, J. Vac. Sci. Technol. 14 (1977) 1023.
- /61/ E.E.Unmuth, L.H.Schwartz, J.B.Butt, J. Catal. 63 (1980) 404.
- /62/ D.W.Goodman, R.D.Kelley, T.E.Madey, J.T.Yates jr., J. Catal. 63 (1980) 226.
- /63/ D.J.Dwyer, G.A.Somorjai, J. Catal. 52 (1978) 291.
- /64/ M.Araki, V.Ponec, J. Catal. 44 (1976) 439.
- /65/ M.Suleman, E.B.Pattinson, Surface Sci. 35 (1973) 75.
- /66/ das Experiment wurde von G. Alshorachi ausgeführt.
- /67/ die Experimente wurden von H. Körner /34/ ausgeführt.
- /68/ außer Nr. 5 wurden die Experimente von A. Schmidt /35/ ausgeführt.
- /69/ H.Körner, H.Landes, G.Wedler, H.J.Kreuzer, App. Surf. Sci. 18 (1984) 361.
- /70/ W.M.H.Sachtler, P. van der Plank, Surface Sci. 18 (1969) 62.
- /71/ K.C.Khulbe, R.S.Mann, Catal. Rev.-Sci. Eng. 24 (1982) 311.
- /72/ W.M.H.Sachtler, G.J.H.Dorgelo, J. Catal. 4 (1965) 654.
- /73/ W.M.H.Sachtler, R.Jongepier, J. Catal. 4 (1965) 665.
- /74/ W.M.H.Sachtler, G.J.H.Dorgelo, R.Jongepier, J. Catal. 4 (1965) L 100.
- /75/ W.M.H.Sachtler, Le Vide 164 (1973) 67.
- /76/ M.J.Kelley, V. Ponec, Progr. Surf. Sci. 11 (1981) 139.
- /77/ J.R.Chelikowsky, Surface Sci. 139 (1984) L 197.
- /78/ P.R.Webber, D.Chadwick, Surface Sci. 94 (1980) 151.
- /79/ K.Watanabe, H.Hashiba, T.Yamashina, Surface Sci. 61 (1976) 483.
- /80/ T.S.King, R.G.Donnelly, Surface Sci. 141 (1984) 417.
- /81/ Y.S.Ng, T.T.Tsong, S.B.McLane jr., Surface Sci. 84 (1979) 31.
- /82/ Y.Takasu, H.Shimizu, S.Maru, Y.Matsuda, Surface Sci. 61 (1976) 279.
- /83/ C.R.Helms, K.Y.Yu, J. Vac. Sci. Technol. 12 (1975) 276.
- /84/ G.Ertl, J.Küppers, J. Vac. Sci. Technol. 9 (1972) 829.
- /85/ C.R.Helms, K.Y.Yu, W.E.Spicer, Surface Sci. 52 (1975) 217.

- / 86/ C.M.Loxton, J.S.T.Tsong, Surface Sci. 139 (1984) 453.
- / 87/ T.Koshikawa, T.Goto, N.Saeki, R.Shimizu, E.Sugata, Surface Sci. 79 (1979) 461.
- / 88/ F.Toyokawa, K.Furuya, T.Kikuchi, Surface Sci. 110 (1981) 329.
- / 89/ K.Goto, T.Koshikawa, K.Ishikawa, R.Shimizu, Surface Sci. 75 (1979) L 373.
- / 90/ K.Nakayama, M.Ono, H.Shimizu, J. Vac. Sci. Technol. 9 (1971) 749.
- / 91/ K.Watanabe, M.Hashiba, Y.Fukuda, T.Yamashina, Bulletin of the Faculty of Engineering, Hokkaido University 83 (1977) 139.
- / 92/ H.H.Brongersma, M.J.Sparnaay, T.M.Buck, Surface Sci. 71 (1978) 657.
- / 93/ N.J.Shevchik, C.M.Penchina, Phys. Stat. Sol. B 70 (1975) 619.
- / 94/ K.Y.Yu, C.R.Helms, W.E.Spicer, P.W.Chye, Phys. Rev. B 15 (1977) 1629.
- / 95/ K.Y.Yu, C.R.Helms, W.E.Spicer, Sol. State Comm. 18 (1976) 1365.
- / 96/ D.T.Ling, J.N.Miller, I.Lindau, W.E.Spicer, P.M.Stefan, Surface Sci. 74 (1978) 612.
- / 97/ W.P.Ellis, G.L.Powell, Surface Sci. 115 (1982) L 165.
- / 98/ K.Röll, W.Losch, C.Achete, J. Appl. Phys. 50 (1979) 4422.
- / 99/ H.Lefakis, J.F.Cain, P.S.Ho, Thin Solid Films 101 (1983) 201.
- /100/ J.T.Grant, Appl. Surf. Sci. 13 (1982) 35.
- /101/ Y.E.Strausser, in "Applied Surface Analysis", T.L.Barr, L.E.Davis (Hrsg.) ASTM - Philadelphia (1978).
- /102/ freundlicherweise von Frau E.Wilhelm am Institut für Arbeitsmedizin durchgeführt.
- /103/ H.Staude, Physikalisch-chemisches Taschenbuch, Akadem. Verlagsgesellschaft Becker & Erler, Kom.-Ges., Leipzig 1945, S. 142 ff.

I. Einleitung

Treffen Elektronen auf einen Festkörper, so können sie, abhängig von ihrer Energie, zwischen 1 und 2 μm in ihn eindringen. Dabei werden sie elastisch und inelastisch gestreut und erleiden energetische Verluste. Die Elektronen sind in der Lage, ein Atom des Festkörpers in einem kernnahen Niveau zu ionisieren, dessen Antwort auf die Anregung zum Beispiel in der Aussendung eines Augerelektrons besteht. Die Energie des emittierten Elektrons ist ausschließlich eine Funktion des Unterschieds der Orbitalenergien, zwischen denen ein Elektron im Atom ausgetauscht wird und somit wohldefiniert für jedes Element und unabhängig von der Primärenergie, mit der der Prozeß in Gang gesetzt wird /1-3/.

Diese Tatsache in Verbindung mit der begrenzten Austrittstiefe der Augerelektronen hat dazu geführt, daß die Methode der Augerelektro-nenspektroskopie heute weitverbreitete Anwendung in der Untersuchung von Festkörperoberflächen findet. Sie bietet die Möglichkeit, die elementare Zusammensetzung einer Festkörperoberfläche zu ermitteln und dadurch Verunreinigungen zu entdecken. Das ist besonders hilfreich bei der Herstellung reiner Oberflächen, wie sie in allen Untersuchungen zur Adsorption und heterogenen Katalyse Vorbedingung sind. Unter bestimmten Voraussetzungen kann die Methode auch bei der Untersuchung chemischer Reaktionen eingesetzt werden wie z.B. bei der Oxidation von Metalloberflächen /4-6/, oder man kann die Art der Gasadsorption - ob molekular oder dissoziativ /7,8/ - bestimmen. Auf dem Gebiet der Katalyse liefern Augerelektronenspektren zusätzliche Informationen über die Natur der reaktiven Spezies /9,10/. Kombiniert mit der Technik der Ionenzerstäubung /11-14/ lassen sich Aufschlüsse gewinnen über die Zusammensetzung von Schichten eines Festkörpers, die vom Primärelektronenstrahl nicht mehr erfaßt werden oder auf Grund der geringen Austrittstiefe der Augerelektronen keinen Beitrag zum Spektrum mehr liefern. Besonders bei Legierungen erhält man somit Aussagen nicht nur über die Segregation von - oft nichtmetallischen - Komponenten oder Verunreinigungen an der Oberfläche, sondern auch über

einen eventuell vorhandenen Unterschied in der Zusammensetzung der Oberfläche im Vergleich zum Kompaktmaterial.

In den letzten Jahren wurden viele Anstrengungen unternommen, die qualitativen Aussagen über die Elementbeschaffenheit einer Oberfläche genauer zu fassen und Angaben über die einzelnen Konzentrationen der detektierten Spezies zu machen. Bisher blieb die Quantifizierung von Meßergebnissen abhängig vom Bezug auf Eichdaten /15-18/, die entweder im selben System gewonnen wurden oder aus der Literatur stammen. Die Genauigkeit solcher Angaben hängt in hohem Maß von der Güte und Vergleichbarkeit der Messungen untereinander ab. Die theoretische Berechnung der Augerübergänge und ihrer Intensitäten konnte bislang wegen der Kompliziertheit der Vorgänge in der Elektronenhülle nur für wenige Elemente im Gaszustand durchgeführt werden /19-21/. Für Festkörper existieren noch keine befriedigenden Modelle.

In der vorliegenden Arbeit wird die Augerelektronenspektroskopie benutzt, um die Auswirkungen bestimmter Aufdampftechniken auf die Reinheit polykristalliner Metallfilme zu untersuchen. Anhand einer Tiefenprofilanalyse wird versucht, Rückschlüsse über die Zusammensetzung von Eisenfilmen zu ziehen, die an der Boudouard-Reaktion katalytisch beteiligt waren. Im letzten Kapitel werden Experimente vorgestellt, deren Ziel es ist, die Interdiffusion von aufeinander geschichteten Kupfer- und Nickelfilmen zu beobachten und die erhaltene Oberflächenzusammensetzung einer solchen Legierung quantitativ zu beschreiben.

II. Experimenteller Aufbau

II.1 Apparatives

Die Experimente wurden an einem Edelstahl-Ultrahochvakuumpumpstand durchgeführt, der teilweise in den institutseigenen Werkstätten gebaut worden ist. Die Apparatur wurde im Lauf der Diplomarbeit fertiggestellt, in Betrieb genommen und ist dort ausführlich beschrieben /22/. Es wird daher an dieser Stelle lediglich auf diejenigen apparativen Veränderungen eingegangen, die durch experimentelle Forderungen notwendig waren.

Die Kombination von Rotationspumpe, Öldiffusionspumpe, Flüssig-Stickstoff-Kühlfalle und Titansublimationspumpe ermöglicht nach dem Ausheizen einen Standardbasisdruck von $1,3 \times 10^{-8}$ Pa. Zwar benötigt diese konventionelle Art der Vakuumherzeugung eine längere Zeit, um das Endvakuum zu erreichen, behält es aber relativ störungsfrei bei. Die Pumpgeschwindigkeit könnte erhöht werden, wenn das Titan auf eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Fläche gedampft würde. Dieses Verfahren wurde z.B. von Stein /23/ verwendet. Wegen des zu erwartenden Druckstoßes beim Erwärmen der bedampften Fläche auf Raumtemperatur wurde darauf verzichtet. Titansublimationspumpen bieten gegenüber Ionengetterpumpen den Vorteil, daß sie einen kleineren Memory-Effekt bei Restgasen wie Wasserstoff zeigen. Außerdem sind sie nicht so aktiv bei der Methanbildung aus gegettertem Kohlenstoff. Ihr Nachteil besteht darin, daß sie keine Edelgase pumpen.

Die Abb. 1 zeigt einen schematischen Überblick über den Pumpstand und seine Meßeinrichtungen.

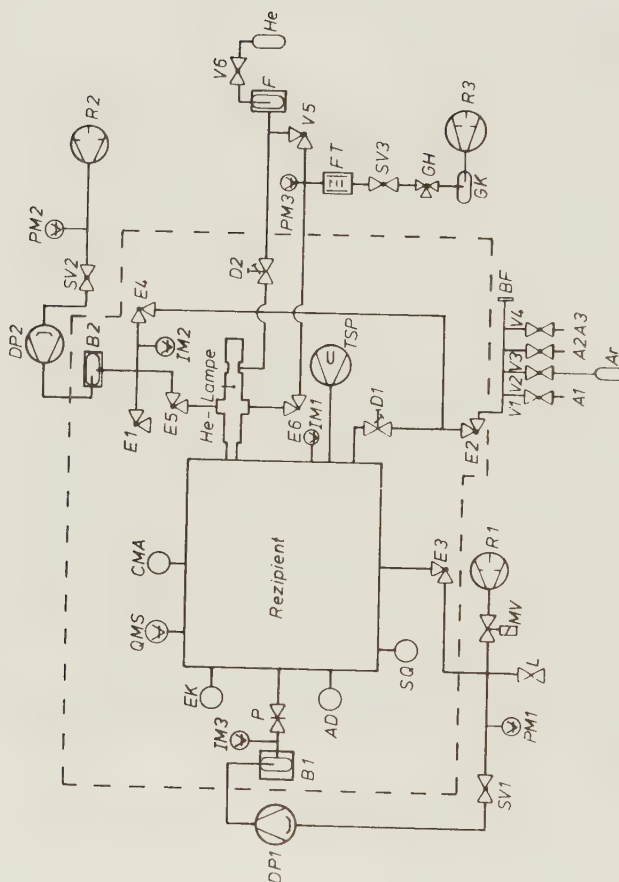


Abb. 1: Schematischer Aufbau des Ultrahochvakuumpumpstandes
(Erläuterung der Abkürzungen siehe nächste Seite)

Zu Abb. 1 :

Bezeichnung der Abkürzungen

-----	Ausheizzone
A 1,2,3	Anschlüsse CF 16 für Gasampullen
AD	Aufdampfvorrichtung
AK	Argonionenkanone
Ar	Argonvorrat
B 1,2	Kühlfallen für flüssigen Stickstoff
BF	Blindflansch, Erweiterungsmöglichkeit des Gasrechens
CMA	Zylinderspiegelanalysator
D 1,2	Dosierventile
DP 1,2	Öldiffusionspumpen
E 1,2,4	Eckventile CF 16
E 3,5,6	Eckventile CF 35
EK	Elektronenkanone
F	Ganzmetallkühlfalle
FT	Sorptionsfalle
HE	Heliumvorrat
IM 1,2,3	Ionisationsmanometer
L	Belüftungsventil
MV	Magnetventil
P	Plattenventil
PM 1,2,3	Pirani-Vorvakuummanometer
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
R 1,2,3	Drehschieberpumpen
SQ	Schwingquarz
SV 1,2,3	Membranventile
V 1,2,3,4,5,6	Absperr-Eckventile

Der Nachweis der Augerelektronen erfolgt mittels eines kommerziellen single-focus Zylinderspiegelanalysators (CMA) in Lock-in-Technik. Wie bei allen dispersiven Analysatoren ergibt das am äußeren Zylinder des CMA liegende negative Potential eine Energieverteilung der Elektronen, die direkt durch den CMA gelangen. Dabei handelt es sich nicht um die Verteilungsfunktion $N(E)$, sondern um $E \cdot N(E)$, weil sich die Transmission des CMA mit der Primärenergie ändert.

Für die Beschreibung der Energieauflösung eines CMA existieren zwei gebräuchliche Definitionen /24/. Man kann die absolute Auflösung ΔE angeben durch Messung der vollen Halbwertsbreite eines ausgewählten Signals in seiner integrierten Form. Manchmal wird als alternatives Maß die Breite ΔE_B des Signals an seiner Basis (Basisbreite) verwendet. Im Idealfall wäre dann

$$\Delta E_B = 2\Delta E$$

Die zweite Definition ist die der relativen Auflösung:

$$R = \Delta E / E_0$$

mit E_0 = Lage des Signals bezüglich der kinetischen Energie. Meist wird die relative Auflösung in Prozenten angegeben, z.B. $(\Delta E / E_0) \times 100$. Für den verwendeten Analysator erhält man, gemessen am differenzierten KLL-Sauerstoffsignal (energetische Lage des Minimums bei 510 eV), für einen Primärelektronenstrom von 10 μA und eine Energie der Primärelektronen von 1,8 keV folgende Werte:

$$\Delta E = 6,9 \text{ eV}$$

Signalposition des Maximums in der $N(E)$ -Verteilung 505,3 eV

$$R = 0,014$$

relative Auflösung 1,4 %

In Abb. 2 wird schematisch gezeigt, wie aus dem differenzierten Signal die relative Auflösung ermittelt werden kann (aus: Gerätebeschreibung der Fa. LEISK).

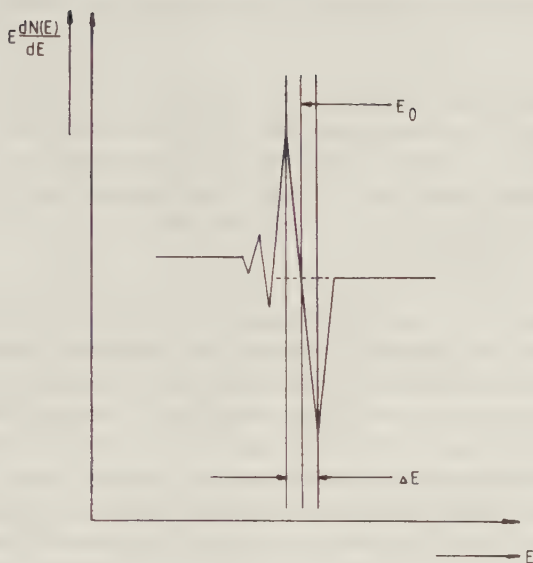


Abb. 2 : Bestimmung der relativen Auflösung eines CMA am differenzierten Signal (schematisch)

Die zur Anregung der Auger-Übergänge verwendete thermoionische Elektronenquelle ist ebenfalls gekauft (Vacuum Generators), der Elektronenstrahl wird nicht zusätzlich monochromatisiert, weil in der Augerelektronenspektroskopie die Linienbreite des Signals nicht von der Energie der einfallenden Elektronen abhängt.

Die Primärelektronen werden unter einem Winkel von 75° gegen die Probennormale eingeschossen. Bei diesem fast streifenden Einfall findet die Mehrzahl der Anregungen innerhalb weniger Atomlagen statt. Die

Oberflächenspezifität dieser Anordnung ist damit größer als in Aufbauten, bei denen die Elektronenkanone im Zylinderspiegelanalysator integriert ist.

Als Probenunterlage stehen Objektträger der Fläche ca. 1 cm^2 aus Glas zur Verfügung, auf die die verschiedenen Metallfilme aufgedampft werden. Je nach Material verdampft man entweder von der Wendel selbst oder schmilzt das Metall als Haken auf einer Trägerwendel geeigneter Geometrie auf. Bei der Beschreibung der Experimente wird auf die einzelnen Verfahren genauer hingewiesen.

Während des Aufdampfens kann die Menge abgeschiedenen Materials durch einen senkrecht zur Probe stehenden Quarzoszillator abgeschätzt werden. Wegen der ungünstigen geometrischen Verhältnisse (bei Verwendung verschiedener Wendeln ändert sich der Abstand Wendel-Quarz, nicht der Abstand Wendel-Probe; die Wendelachse liegt parallel zur Probe und senkrecht zur Quarzoberfläche) kann allerdings nur ein relatives Maß für die erreichte Schichtdicke abgelesen werden. Die mittlere Schichtdicke ist erst nach einer Atomabsorptionsanalyse bekannt. Es bleibt ein weiterer Unsicherheitsfaktor, da bei der Berechnung der Schichtdicken aus den Mengenangaben der Atomabsorption davon ausgegangen wurde, daß der Metallfilm auf dem Substrat gleichmäßig verteilt vorliegt, so daß die mittlere Schichtdicke von der aktuellen Schichtdicke am Ort der Augeranalyse (üblicherweise Flächenzentrum der Probe) geringfügig abweichen kann.

Um Nickel und Kupfer für die Herstellung einer binären Legierung aufzudampfen, mußten in dem für die Aufdampfvorrichtung zur Verfügung stehenden Raum beide Metalle voneinander getrennt untergebracht werden. Zunächst sollte die in der Diplomarbeit gebaute Aufdampfvorrichtung, dargestellt in Abb. 3a, verwendet werden. Der Versuch, an den in dem Glasquetschfuß eingeschmolzenen Wolframsternen beide Metalle und das Trennblech aus Platin, das gegenseitiges Bedampfen verhindern soll, zu befestigen, verlief jedoch unbefriedigend. Zwar bietet eine solche Aufdampfkonstruktion den Vorteil, daß die Desorption vom Glasmantel, der den Verdampfer umgibt, infolge der Strahlungserwärmung gering ist (im

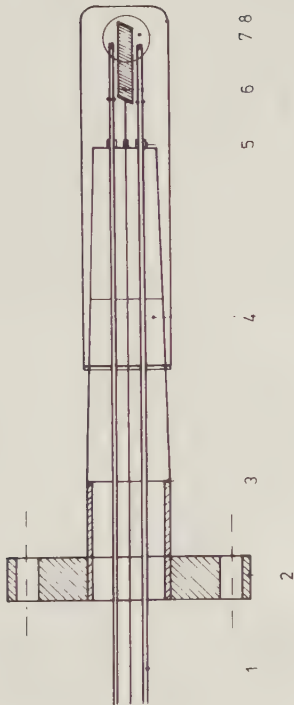


Abb. 3a: Aufdampfquelle mit Metall-Glas-Übergang

- 1 = Wolframsteher
- 2 = Metallflansch CF 35
- 3 = Metall-Glas-Übergang
- 4 = Glas-Normschliff NS 24
- 5 = Wolfram-Glas-Einschmelzung
- 6 = Platinblech
- 7 = Öffnung des Glaskolbens in Richtung Quarzoszillator
- 8 = Glaskolben

vorliegenden System betrug der Druckanstieg beim Aufdampfen etwa die Größenordnung einer halben Zehnerpotenz). Dadurch bleibt die Verschmutzung des Metallfilms in Grenzen. Die Materialmenge reicht aber keineswegs aus, alle acht Proben des Trägerkarussells (siehe Abb. 5) mit Filmen vernünftiger Schichtdicken zu bedampfen.

Eine veränderte Version mit doppelter Wendelzahl kann nur noch aus Edelstahl ausgeführt werden, weil der entsprechende Verdampfer aus Glas nicht mehr in den verfügbaren CF 35-Flansch passen würde. Mechanische Instabilitäten sind damit beseitigt, allerdings um den Preis erhöhter Probenverschmutzung, da der Druckanstieg beim Betrieb dieser Quelle in der Regel zwischen einer und zwei Zehnerpotenzen liegt. In Abb. 3b wird schematisch der Aufbau dieser Vorrichtung gezeigt. Bereits eingezeichnet ist der später entwickelte kühlfähige Mantel aus Edelstahl.

Ein mit flüssigem Stickstoff eingekühlter Mantel ließ erwarten, daß durch die Getterwirkung der kalten Metallfläche der Verschmutzungsgrad insbesondere der Nickelfilme verringert würde. Nickel wird an dieser Stelle deshalb besonders hervorgehoben, weil dieses Metall von allen in der Arbeit eingesetzten Metallen den größten Stromfluß erfordert, also beim Aufdampfen von Nickel auch der größte Druckanstieg in der Vakuumkammer beobachtet wird.

Es lassen sich mit dieser Methode sauberere Nickelfilme erzeugen, wenn der Stickstoffkühler vor dem Aufheizen der Wendel eingekühlt wird. Der erreichbare Druck beim Verdampfen von Nickel liegt bei etwa 10^{-7} Pa.

In den Abb. 4a bis 4f werden Augerelektronenspektren von Metallfilmen gezeigt, die mit den verschiedenen Aufdampfvorrichtungen hergestellt worden sind. Der Primärelektronenstrom liegt um die 10 μ A, die Primärenergie bei 1,8 keV, die Modulationsspannung bei 4 V p-p.

Alle gezeigten Spektren sind um ein Vielfaches verkleinert.

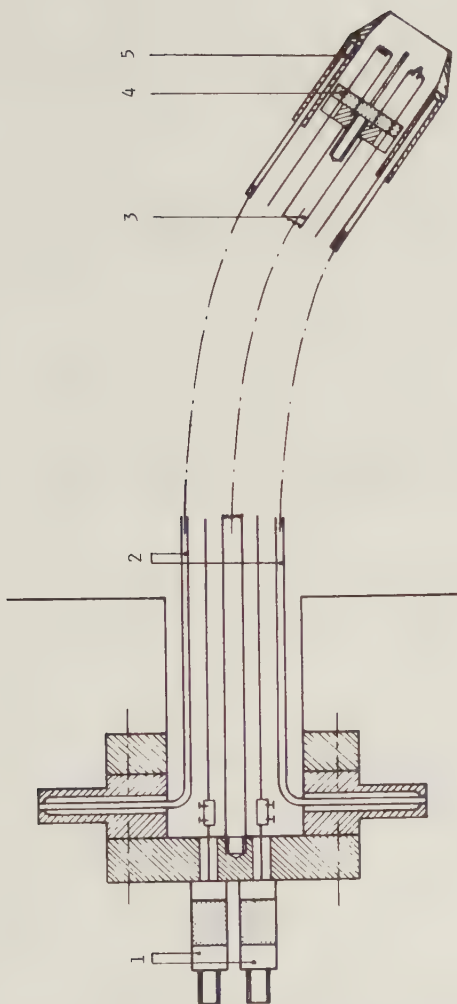


Abb. 3b: Aufdampfquelle aus Edelstahl mit einkühlfähigem Schild

- 1 = Stromdurchführungen
- 2 = Leitungen für Kühlflüssigkeit
- 3 = Stromrückführung (geerdet)
- 4 = Keramikscheibe
- 5 = kühlfähiger Mantel

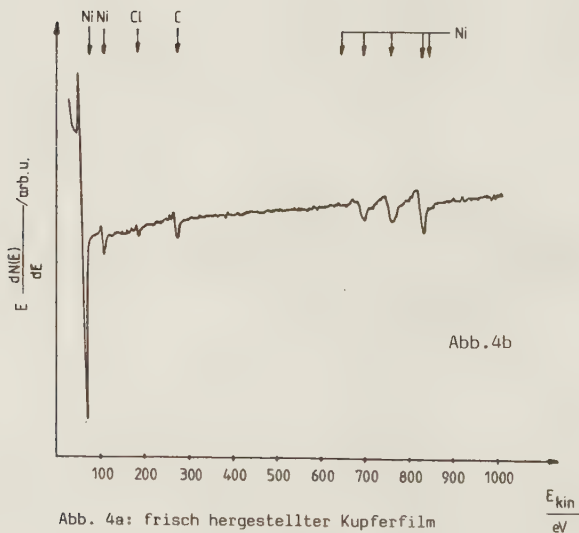
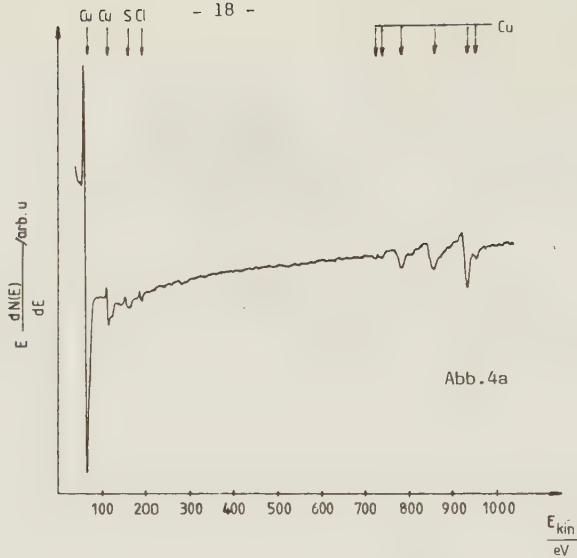


Abb. 4a: frisch hergestellter Kupferfilm

Abb. 4b: frisch hergestellter Nickelfilm

Verwendet wurde die Aufdampfquelle aus Glas

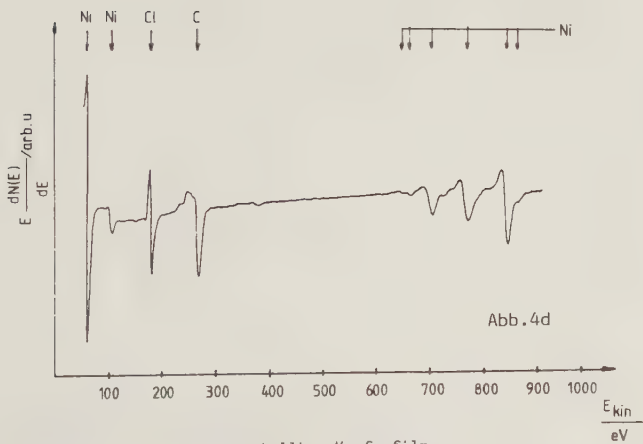
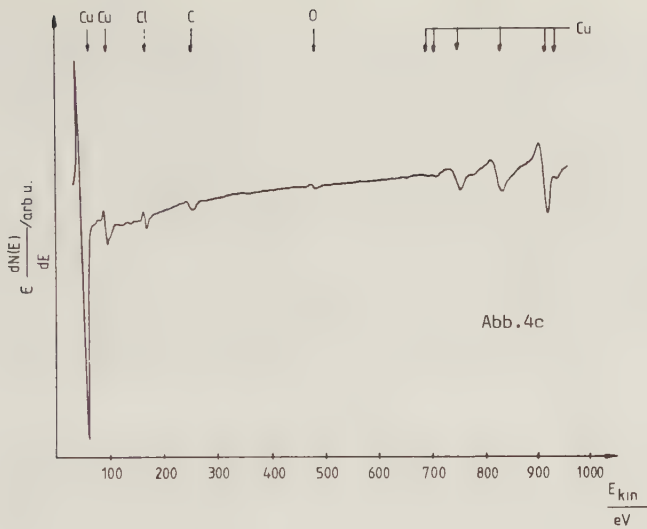


Abb. 4c: frisch hergestellter Kupferfilm

Abb. 4d: frisch hergestellter Nickelfilm

Verwendet wurde die Aufdampfquelle aus Metall ohne kühlfähigen Mantel

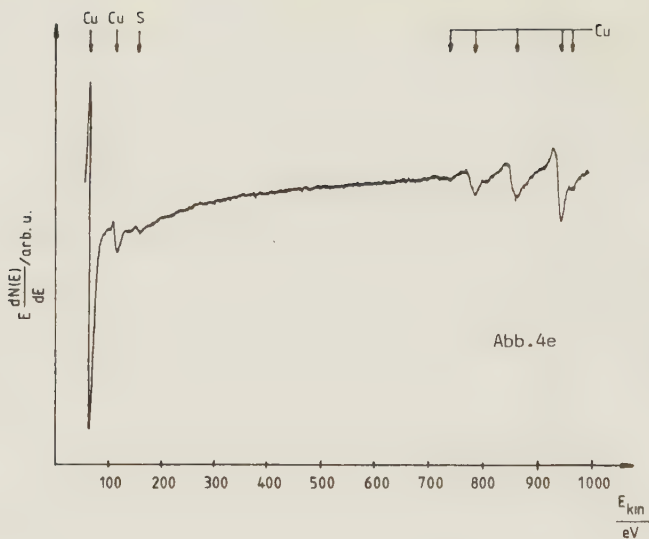


Abb. 4e

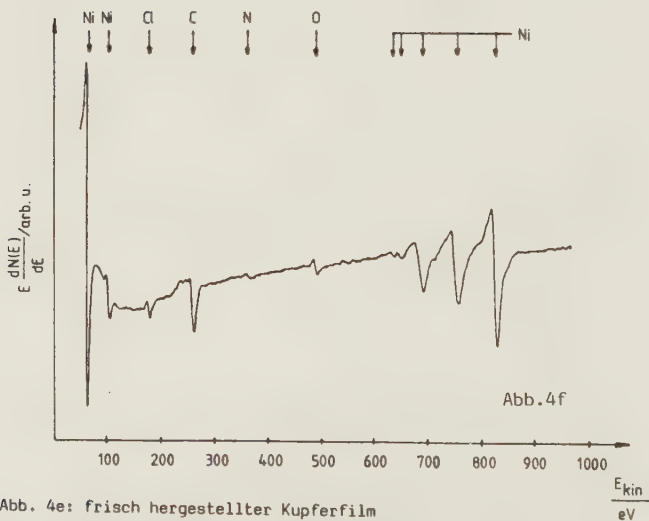


Abb. 4f

Abb. 4e: frisch hergestellter Kupferfilm

Abb. 4f: frisch hergestellter Nickelfilm

Verwendet wurde die Aufdampfquelle aus Metall mit eingekühltem Mantel

Wie am Nickelspektrum der Abb. 4f zu sehen ist, verbleibt trotz eingekühltem Mantel ein Rest an Kohlenstoffverunreinigung, die anhand ihrer Signalform als carbidische Spezies identifiziert werden kann /25-27/. Sie ist Bestandteil des Wendelmaterials, ihre Herkunft liegt am Herstellungsverfahren für reines Nickel. Es dürfte kaum gelingen, diese Verunreinigung durch eine Änderung des Aufdampfverfahrens in Griff zu bekommen. Nickelcarbid ist auch in Nickel-Einkristallen beobachtet worden /28/. Um möglichst saubere Oberflächen zu bekommen, ist wiederholtes Argonionenbombardement, gefolgt von Temperung des Films, nötig. Als Orientierung für die Oberflächenreinheit dient das Peak-zu-Peak-Verhältnis von Kohlenstoff (272 eV) zu Nickel (102 eV). Liegt dieser Wert unter eins, wird mit dem eigentlichen Experiment begonnen.

Mit der geschilderten Aufdampfquelle können maximal vier Proben des Trägerkarussells (Abb. 5) ohne einen erneuten Ausheiz- und Evakuierungszyklus bedampft werden. Der vorherrschende Aspekt bei der Konzeption des Acht-Träger-Karussells ist ein möglichst großes Angebot an Proben-substraten gewesen. Detaillierte Angaben über seinen Aufbau finden sich in Zitat 22. Die Größe des Karussells wirkt sich auf die Vakuumherzeugung nachteilig aus, da der Probenhalter während des Ausheizens eine niedrigere Temperatur hat als die Wände des Rezipienten. Bedingt durch die Konstruktion treten bei der Bewegung des Probenhalters Druckstöße der Größenordnung einer halben Zehnerpotenz auf, obwohl ständig differentiell gepumpt wird.

Ein weiterer unangenehmer Effekt ist beim Argonionenbombardement beobachtet worden. Da die Breite des Argonionenstrahls ein Vielfaches der Probenoberfläche ist, wurden in einzelnen Fällen benachbarte Proben mitgesputtert oder Verunreinigungen aus der Umgebung der zu reinigenden Probe abgetragen, die auf der Probe kondensierten. Diese Probleme sind zum Teil auch verursacht durch die fehlende Erdpotentialisolierung des Probenhalters, die eine Messung des Argonionenstroms (oder Primärelektronenstroms bei der Augeranalyse) unmöglich macht.

Durch die starre Verankerung des Acht-Träger-Karussells im Rezipienten

- 1,2 = Pt/Pt-Rh(10%)-
Thermoelement
3 = Heizleiter
4 = flüss. Stickstoff
5 = diff. Pumpleitung

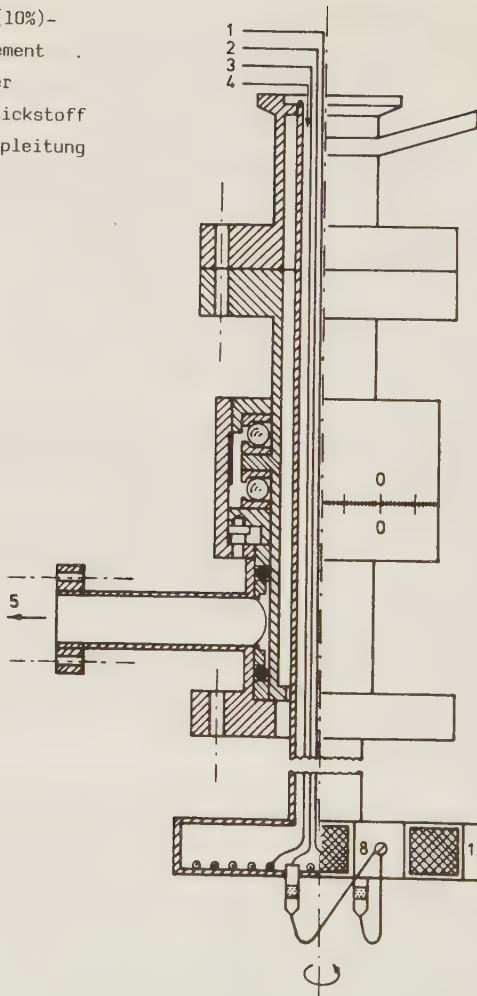


Abb. 5: Acht-Träger-Karussell, differentiell gepumpt

ist eine Optimierung der Probenposition bezüglich des Analysators unmöglich. Nicht für jede Probe ist die beste Position gegenüber dem Analysator die gleiche. Um Empfindlichkeit und Energieauflösung zu optimieren, sind vier Freiheitsgrade der Bewegung notwendig: lineare Verschiebung der Probe in x-, y- und z-Richtung sowie Rotation um die Probenhalterachse. Diese Möglichkeiten bietet ein kommerzieller Manipulator (Vacuum Generators), an den ein neuer Probenhalter montiert ist, dessen Größe nun zur Aufdampfvorrichtung paßt (Abb. 6). Die Proben sitzen an den vier Seitenflächen eines quaderförmigen Hohlblocks aus V2A-Stahl. Er ist im Gegensatz zum früher verwendeten Modell durch eine Ringkeramik vom Erdpotential isoliert. Dadurch wird die Messung von Elektronenstrom bzw. Argonionenstrom ermöglicht, was neben einer reproduzierbareren Einstellung auch bei der exakten Justierung der Probe behilflich ist.

Im hohlen Innenraum des Quaders ist eine Wolframwendel angebracht, die der Trägerbeheizung dient. Sie wird mit einer Leistung von 12,4 Watt betrieben und heizt die Proben indirekt innerhalb von 20 Minuten auf 573 K auf. Höhere Temperaturen sind möglich, wurden aber wegen des Vergleichs der Experimente am Acht-Träger-Karussell mit denen, die mit dem neuen Probenhalter durchgeführt wurden, nicht verwendet.

Durch die kleinere Oberfläche des Quaders stellt sich ein Druckanstieg beim Tempern der Proben um nur etwa eine halbe Zehnerpotenz ein, während das Heizen des Trägerkarussells auf die maximal erreichbare Temperatur zu einer Vakuumverschlechterung von bis zu zwei Zehnerpotenzen führte und über 90 Minuten dauerte.

Die Temperaturkonstanz der Quaderversion liegt bei ± 3 Grad; das Trägerkarussell zeigte Temperaturschwankungen von ± 10 Grad.

Die Messung der aktuellen Probentemperatur während des Temperungsvorgangs hängt stark vom Ausmaß des thermischen Kontaktes ab. Das Thermoelement wird daher am günstigsten auf der Probe selbst angebracht. Dies geschieht mit einer Platin-Spannzuge, mit der das Thermoelement auf einem der vier Glassubstrate festgeklemt wird. Verwendet wird ein

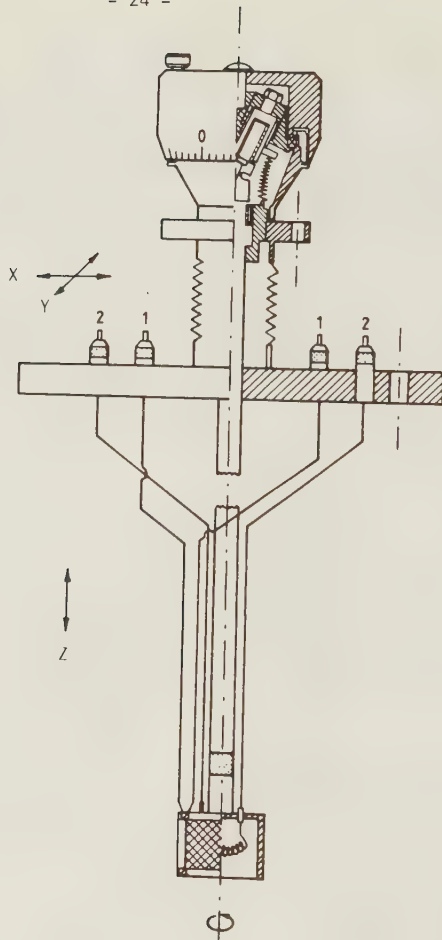


Abb. 6: dreidimensional beweglicher Manipulator mit quaderförmigem Probenhalter

1 = Pt/Pt-Rh(10%)-Thermoelement

2 = Probenhalterheizung

Platin-Platin/10% Rhodium-Thermoelement, das gegenüber anderen Materialien hohe Reinheit aufweist und bis zu 1123 K eingesetzt werden kann, ohne daß eine Reaktion mit der Probe befürchtet werden muß. Tieferere Temperaturen als 273 K können nicht gemessen werden, was unnötig ist, da eine Probenkühlung nicht im Probenhalter eingebaut ist.

Die Probenhalterheizung, in gewendelter Form oder bifilar gewickelt, ist dem schneckenförmig im Karussellboden eingelagerten Heizleiter nicht nur wegen der schnelleren Wärmeabgabe überlegen. Durch die Gleichstromheizung bauen sich Magnetfelder auf, die sich sehr störend auf die Augerelektronenspektroskopie auswirken können. Bei Wendeln als Trägerbeheizung wird kein Einfluß auf den Elektronenstrahl beobachtet. Hingegen zeigt der Heizleiter starke Auswirkungen auf die Lage des Brennflecks der Primärelektronen und auf die Intensitäten der erhaltenen Augerelektronenspektren /29/. Bei jeder Veränderung der Heizleistung des Trägerkarussells ist ein Nachjustieren des Primärelektronenstrahls nötig. In Abb. 7 a und b sieht man das Augerelektronensignal des M_{3VV} -Übergangs von Kupfer bei 60 eV ohne und mit eingeschalteter Heizung des Karussells, ohne daß nachjustiert wurde.



Abb. 7a



Abb. 7b

Abb. 7a: Kupfer-Augerelektro-
nensignal bei 60 eV
ohne Heizen des Karus-
sells

Abb. 7b: mit eingeschalteter
Heizung

Die geometrische Lage der Probe bezüglich der Elektronenkanone und der Argonionenkanone mit Angabe der Einfallswinkel ist in Abb.7c dargestellt.

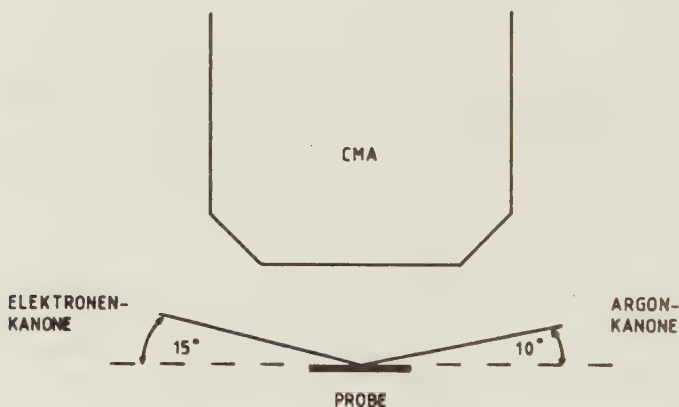


Abb. 7c: Darstellung der Geometrie der Probe zu Elektronen- und Ionenkanone

Die Durchführung der Experimente im einzelnen wird in den jeweiligen Kapiteln beschrieben. Dort finden sich auch Hinweise über die Technik des Ionenstrahlsputters und die durch sie hervorgerufenen Änderungen in der Zusammensetzung des Festkörpers. Auf die Art der Auswertung der erhaltenen Spektren wird am jeweiligen Beispiel eingegangen.

III. Polykristalline Wismutfilme

III.1 Allgemeine Bemerkungen

Eine grundlegende Frage in der physikalischen Chemie der Oberflächen ist die nach der Art der Adsorption von Gasen auf Festkörperoberflächen, nach den Vorbedingungen, die zur Adsorption führen sowie nach dem Einfluß der Adsorption auf die Eigenschaften von Gas und Festkörper. Das Interesse an solchen Vorgängen hat industriellen Hintergrund, da die Adsorption sowohl bei Korrosionserscheinungen als auch in der technischen Anwendung der heterogenen Katalyse einen prinzipiellen Schritt darstellt /30/.

Die Auswirkung der Adsorption auf die galvanomagnetischen Eigenschaften wird im Arbeitskreis am System Bi/CO untersucht. Man beobachtet, daß CO erst ab einem Druck von mindestens 1×10^{-2} Pa auf dem Wismut adsorbiert /31/. Diese schwache Wechselwirkung mit dem Gas kann ihre Ursache haben in der elektronischen Struktur des Wismut oder es kann z.B. während der Herstellung des Wismutfilms eine Vorbelegung des Metalls stattgefunden haben, wodurch die Oberfläche für die Adsorption blockiert wurde. Eine solche Vorbelegung kann durch Fremdatome hervorgerufen werden, die im Material eingeschlossen sind (der Begriff "spektralrein" bezieht sich lediglich auf spektroskopisch nachgewiesene Abwesenheit anderer Metalle), beim Aufdampfen eingebaut werden und beim Tempern des Films an seiner Oberfläche segregieren. Muß, wie beim Wismut erforderlich, von einer Trägerwendel verdampft werden, so kann diese unter bestimmten Bedingungen auch eine Verschmutzungsquelle darstellen.

Es ist Aufgabe der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen, festzustellen, ob die in der üblichen Weise aufgedampften Wismut-Filme eine Oberflächenverunreinigung aufweisen. Die Methode der Augerelektronenspektroskopie ist hierfür besonders gut geeignet. Ihre Nachweisgrenze liegt bei mindestens 1 % einer Monoschicht Fremdatome in der Oberfläche /1/.

III.2 Versuchsdurchführung

Wismut gehört zu den Materialien, deren Aufdampfen sich schwierig gestaltet, weil sie das Wolfram nur schlecht benetzen. Als günstigste Methode hat sich die Konstruktion einer Trichterwendel erwiesen, in die ein kleiner Wismut-Kegel (ca. 1 bis 2 mg) gesteckt wird /31/. Mit eingekühltem Mantel des Verdampfers (Abb. 3b) lassen sich Wismutfilme bei einem Basisdruck von etwa 7×10^{-7} Pa herstellen.

Die Trichterwendel wird in einem externen Vakuumsystem für ca. 15 Minuten bei Weißglut ausgegast. Der Druck beträgt hierbei $\leq 1,3 \times 10^{-7}$ Pa. Dieses Verfahren reinigt die Trichterwendel vor, so daß die Möglichkeit einer Filmverschmutzung durch die Wendel selbst ausgeschlossen werden kann. Das eingesetzte Wismut wird im externen Vakuumsystem vorabgedampft, um Oberflächenoxide, die durch Lagerung entstehen, zu entfernen. Der Druck beim Vorfilmbadampfen liegt um $\leq 6,7 \times 10^{-7}$ Pa. Das vorher matt-graublau erscheinende Wismut hat nach erfolgter Reinigung ein metallisch glänzendes Aussehen.

Die Filme wurden auf drei verschiedene Substrate aufgedampft. Um den Versuchsbedingungen bei der Messung der galvanomagnetischen Eigenschaften möglichst nahe zu kommen, wurde ein Film auf Glassubstrat hergestellt. Glas hat jedoch im Hinblick auf die Auswertung der Augerelektronenspektren des Wismut Nachteile. Der intensivste Übergang des Wismut bei 101 eV liegt nahe am Signal des Siliziums (92 eV). Dadurch kommt es zu Überlagerungen der beiden Signale, so daß eine Verringerung der Siliziumintensität nicht als Maß für das Aufwachsen eines Wismutfilms herangezogen werden kann. Ein Ausweichen auf den intensivsten Sauerstoffübergang bei 510 eV ist mit Einschränkungen möglich. Seine Intensitätsschwächung zeigt an, inwieweit der Wismutfilm eine deckende Schicht auf dem Substrat eingenommen hat bzw. ob der Metallfilm koagulierte oder nicht. Wismut erzeugt allerdings bei 510 eV selbst ein Augersignal - wenn auch mit sehr geringer Intensität. Es kann daher beim Auftreten eines Signals an dieser Stelle nicht zweifelsfrei unterschieden werden, ob es sich hierbei um einen Beitrag des Substrats

zum Spektrum, um das Wismut selbst oder um adsorbierten Sauerstoff aus den vorher erwähnten Quellen handelt. Die Interpretation von Signalüberlappungen wird in der Diskussion der Spektren am Beispiel vorgenommen.

Um Signalüberlappungen der geschilderten Art zu vermeiden, wurden die Glasträger einmal mit einem Nickelfilm, ein anderes Mal mit einem Kupferfilm abgedeckt und auf diese das Wismut aufgedampft. Die genannten Substrate liefern Beiträge zu den Augerspektren, die bei anderen kinetischen Energien auftreten, als es beim Wismut und den möglichen Verunreinigungen Kohlenstoff (272 eV), Stickstoff (381 eV) und Sauerstoff (510 eV) der Fall ist und erlauben die Unterscheidung von Substrat und neu hinzugekommenem Material für den Fall, daß das Wismut koagulieren sollte.

Die Wismutfilme auf Glas- und Kupfersubstrat wurden zusätzlich einem Druckstoß von Restgas ausgesetzt. Durch Auftauen des eingekühlten Verdampfermantels erreichte der Druck in der Apparatur Werte bis zu $6,7 \times 10^{-5}$ Pa. Anschließend wurden diese Filme noch für 30 Minuten auf Temperaturen bis zu 483 K getempert und jeweils spektroskopiert.

III.3. Meßergebnisse und Diskussion

III.3.1 Wismut auf Nickel/Glas-Substrat

Die Abb. 8a zeigt das Spektrum eines polykristallinen Nickelfilms. Neben den Augerübergängen des Nickels sind als Verunreinigung noch die Signale von Chlor (181 eV), Argon (215 eV) und Kohlenstoff (272 eV) zu erkennen. Kohlenstoff ist Bestandteil des Nickeldrahtes, Argon wird beim Reinigen des Metallfilms implantiert und Chlor haftet an den Metallwänden der Aufdampfquelle (dieser Film wurde ohne Kühlmantel hergestellt).

Auf den gesputterten Nickelfilm wurde Wismut aufgedampft, ohne daß die in Kapitel III.2 beschriebene Vorreinigungsprozedur durchgeführt wurde. Auf ein Vorabdampfen des Wismut in dem Rezipienten wurde ebenfalls bewußt verzichtet. Der Druck bei der Herstellung des Wismutfilms betrug ca. 1×10^{-6} Pa.

Spektrum 8b, bei dem nur sehr wenig Wismut abgeschieden worden war, zeigt weiterhin die Signale von Nickel, Chlor und Kohlenstoff. Zusätzlich zum intensivsten Wismut-Übergang bei 101 eV wird an der Position 510 eV ein Peak sichtbar, der als Sauerstoffsignal interpretiert werden kann. Sein Auftreten beweist das Vorhandensein einer Oxidhaut auf Wismut, das längere Zeit an Luft gelagert worden ist. Eine Fehlinterpretation des Signals bei 510 eV kann ausgeschlossen werden. Die Signalbeiträge des Films an dieser Stelle der kinetischen Energie, verglichen mit dem Wismut-Augersignal bei 101 eV ($I_{510 \text{ eV}} / I_{101 \text{ eV}}$) ergeben einen Wert von 0,1. Das Spektrum des reinen Wismut aus dem Referenzkatalog /32/ liefert für dieselben Signale wegen der geringen Intensität des Wismut bei 510 eV ein Verhältnis von 0,004. Selbst wenn man berücksichtigt, daß der Vergleich von eigenen mit katalogisierten Spektren nur dann genau genug ist, wenn Spektrometer vergleichbarer Auflösung verwendet werden und Primärenergie und Modulationsspannung ähnlich sind, kann ein zahlenmäßiger Unterschied dieser Größenordnung nicht apparativ begründet werden, sondern ist ein Beweis für Anwesenheit von Sauerstoff in der Oberfläche.

Nach weiterem Aufdampfen von Wismut wurde das in Abb. 8c dargestellte Spektrum registriert. Wie am Vorliegen der Nickelsignale zu erkennen ist, gelang es bei diesem Experiment nicht, einen die Unterlage deckenden Wismutfilm herzustellen. Von Holloway /33/ wird vorgeschlagen, aus der Schwächung der Substratsignale über einen exponentiellen Zusammenhang von Schichtdicke und mittlerer freier Weglänge des Augerelektrons abzuschätzen. Diese Methode liefert jedoch nur dann befriedigende Ergebnisse, wenn das auf dem Substrat abgeschiedene Element im Periodensystem nahe am Substrat steht. Während nämlich der Anteil elastisch reflektierter Elektronen mit wachsender Ordnungszahl abnimmt, wächst

der Anteil der im Material rückgestreuten Primärelektronen mit der Ordnungszahl. Vermehrte Rückstreuung führt aber zu einem Zuwachs der Augerübergänge. Das heißt, daß im Fall des Wismut auf Nickel die Nickelatome einen kleineren Primärelektronenstrom zur Anregung zur Verfügung gestellt bekommen, ihre Intensität also geringer ausfällt, als es der aufgedampften Menge Wismut entspricht.

In dem in Abb. 8c gezeigten Spektrum treten Wismutsignale an den energetischen Positionen 101, 129, 149, 268 und 384 eV auf. Andere Übergänge sind wegen ihrer geringen Intensität nicht zu erkennen.

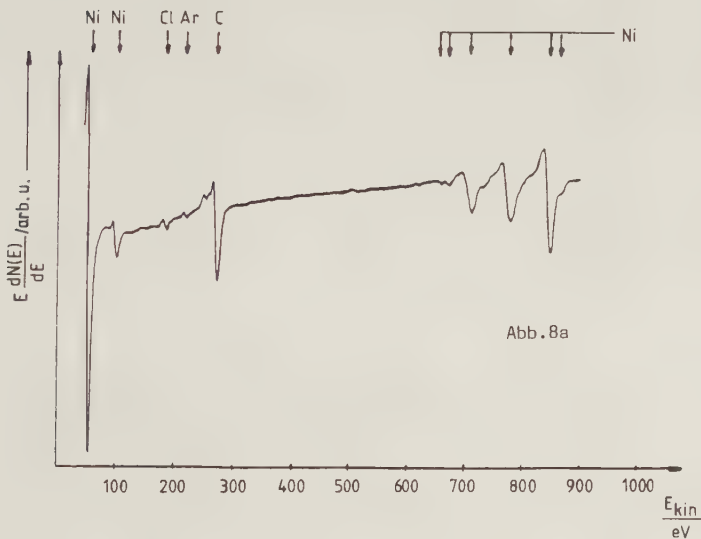


Abb. 8a: reiner Nickel-Film (Spektrum stark verkleinert).
Primärelektronenstrom 10 μ A, Energie 1,8 keV,
Modulationsspannung 4 V_{p-p}; (gilt für die Abb.
9a bis 10c).

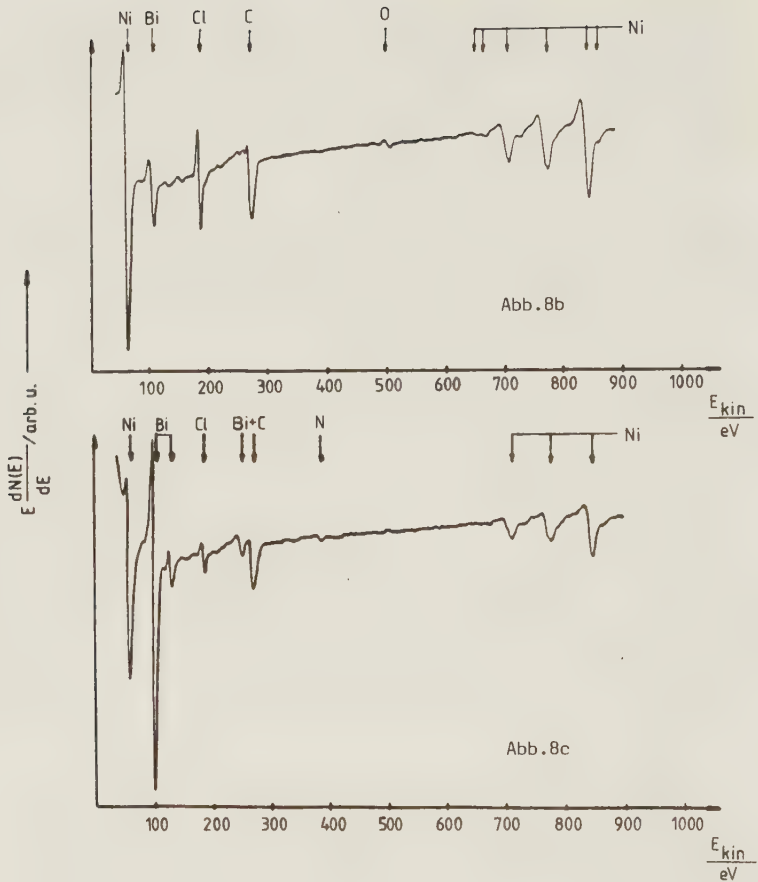


Abb. 8b: Vorfilm von Wismut auf Nickel

Abb. 8c: Wismut auf Nickel

Wie bereits in Abschnitt III.2 erläutert, bereitet die Überlagerung von Signalen Probleme bei der Interpretation eines Spektrums. Das ist beim Wismut nicht nur bezüglich des Sauerstoffs, sondern auch bezüglich des Kohlenstoffs (272 eV) und des Stickstoffs (381 eV) der Fall.

Daß im Spektrum 8c noch Kohlenstoff nachgewiesen wird, zeigt sich beim Vergleich mit einem reinen Wismutspektrum. Bei diesem beträgt nämlich das Verhältnis der Signale $I_{268\text{eV}}/I_{249\text{eV}}$ 0,69. Aus Abb. 8c hingegen ergibt sich für dasselbe Verhältnis ein Wert von 2,27, was eindeutig auf eine Überlagerung mit dem Kohlenstoffsignal aus Abb. 8b hinweist.

Eine Aussage, ob das bei 384 eV auftretende Signal von Wismut oder von Stickstoff stammt, kann wiederum nur durch einen Vergleich der Intensitäten innerhalb des Spektrums getroffen werden. Beim reinen Metall erhält man für $I_{384\text{eV}}/I_{129\text{eV}}$ einen Wert von 0,12, während aus Spektrum 8c ein Wert von 0,21 errechnet wird. Ein Anteil von Stickstoff in der Oberfläche kann somit nicht ausgeschlossen werden.

Das Fehlen eines Augersignals bei 510 eV beweist, daß nach anfänglichem Verdampfen des Wismut und seiner Oxidhaut (Vorreinigung) Metallfilme erhalten werden, die frei von Sauerstoff sind.

III.3.2 Wismut auf Kupfer/Glas-Substrat

Wegen der in Abschnitt III.3.1 beschriebenen Problematik, die bei der Interpretation sich überlagernder Signale auftritt (z.B. Wismut und/oder Kohlenstoff) wurde ein Substrat gewählt, das der Forderung entspricht, keine Augerintensität an den energetischen Positionen des Wismut zu zeigen und das sehr sauber vorliegt.

Kupfer erfüllt beide Ansprüche. Wie aus Abb. 9a, dem Spektrum eines bei $6,7 \times 10^{-8}$ Pa aufgedampften, etwa 50 nm dicken Kupferfilms, zu

sehen ist, treten, abgesehen von Schwefel bei 152 eV (Bestandteil des spektralreinen Kupfers), nur Kupfersignale in Erscheinung.

Das Aufdampfen des vorgereinigten Wismut wurde mit dem Quarzoszillator verfolgt und nach Abscheiden von etwa 3 nm Wismut das Spektrum in Abb. 9b aufgezeichnet. Der Druck in der Apparatur betrug während des Aufdampfens mit eingekühltem Verdampfermantel $5,3 \times 10^{-7}$ Pa.

Außer einem kleinen Signal des oberflächenempfindlichsten Kupfer- M_{3VV} -Übergangs bei 60 eV stammen alle anderen Intensitäten im Spektrum 9b von Wismut. Verunreinigungen durch Chlor, Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff sind nicht zu erkennen.

Ausmessen der Intensitäten des Wismut ergibt Verhältnisse, die den Werten für das Standardspektrum recht ähnlich sind. Die Werte sind in Tab. 1 einander gegenübergestellt. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das Referenzspektrum nicht mit demselben Spektrometer registriert wurde, ist die Übereinstimmung gut, und es kann gefolgert werden, daß der Wismutfilm sauber ist.

Tabelle 1

Vergleich der Intensitäten von Standard /32/ und Bi auf Cu/Glassubstrat

Signale	Standard	Bi/Cu auf Glas
129eV/101eV	0,10	0,11
(249+268)eV/101eV	0,11	0,10
(249+268)eV/129eV	1,06	0,96
268eV/249eV	0,69	0,77

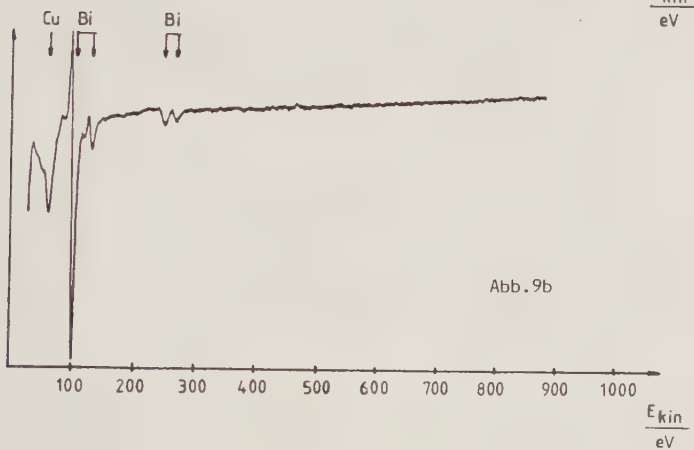
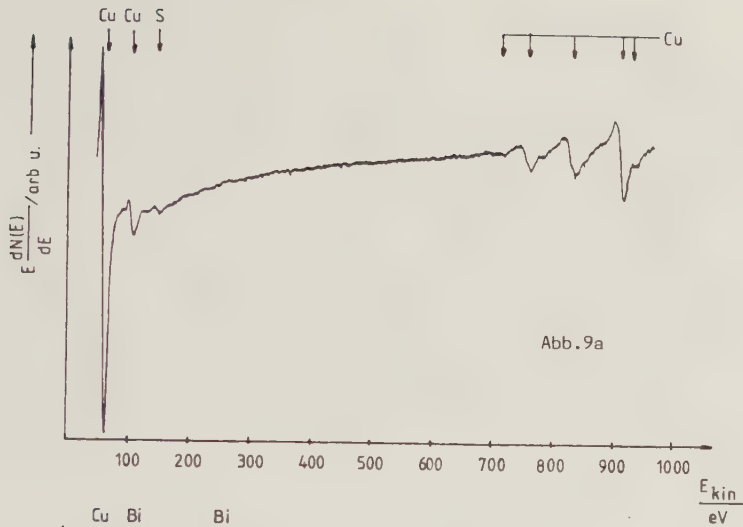


Abb. 9a: reiner Kupferfilm

Abb. 9b: frischer Wismutfilm auf Kupfer

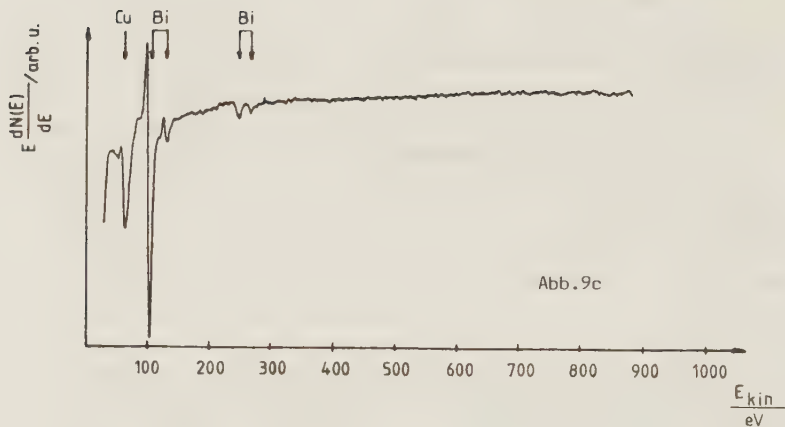


Abb. 9c: Wismutfilm auf Kupfer nach 30 Minuten Tempern
bis 483 K

Die Erwärmung des Verdampfermantels auf Raumtemperatur bewirkt eine kurzzeitige Druckverschlechterung bis zu 7×10^{-5} Pa. Das anschließend aufgezeichnete Spektrum entsprach völlig dem in Abb. 9b. Offensichtlich werden im eingesetzten Druckbereich keine Restgase aus der Apparatur adsorbiert.

Nach Tempern bis zu 483 K ($\approx 1,5$ mV Thermospannung) findet man ein durch Diffusion des Kupfers in die Wismutschicht verstärktes Signal bei 60 eV, jedoch keine Segregation anderer, beim Aufdampfen eventuell geteilter Spezies aus dem Volumen des Wismut an die Oberfläche (Abb. 9c).

III.3.3 Wismut auf Glas-Substrat

Dieses Experiment kommt den Versuchsbedingungen bei der Messung des Hall-Effektes am nächsten.

Abb. 10a zeigt das Augerelektronenspektrum eines mit Argonionen gereinigten Glasträgers. Auf ihn wurde portionsweise vorgereinigtes Wismut aufgedampft, um entscheiden zu können, welche Menge Wismut nötig ist, um den Metallfilm für das Augerspektrometer "dicht" erscheinen zu lassen. Insgesamt wurde dieselbe Menge auf dem Glas abgeschieden, die schon auf Kupfer aufgedampft wurde (ca. 3 nm). Nach der Hälfte der insgesamt abgeschiedenen Menge konnte die Unterlage spektroskopisch nicht mehr erfaßt werden, daß Augerspektrum zeigt nur die intensivsten Signale des Wismut (Abb. 10b). Dieser Film wurde denselben Bedingungen unterworfen wie der auf Kupfer/Glas-Substrat (Abschnitt III.3.2) kondensierte. Auch dieser Wismutfilm zeigt weder Tendenzen zur Koagulation noch zur Restgasadsorption. Es liegen nach der Drucksteigerung und dem Tempern dieselben Verhältnisse im Spektrum wie nach dem Aufdampfen (Abb. 10c) vor.

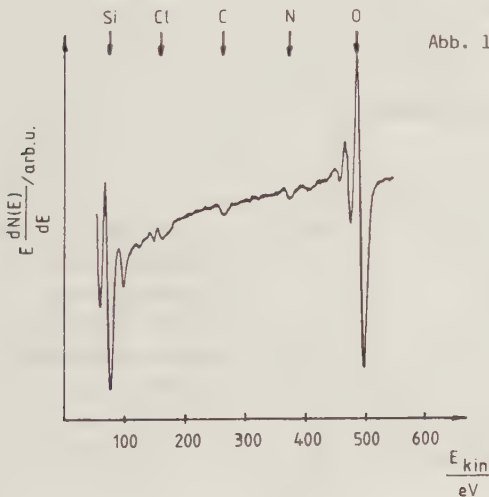


Abb. 10a: Augerspektrum eines Glasträgers

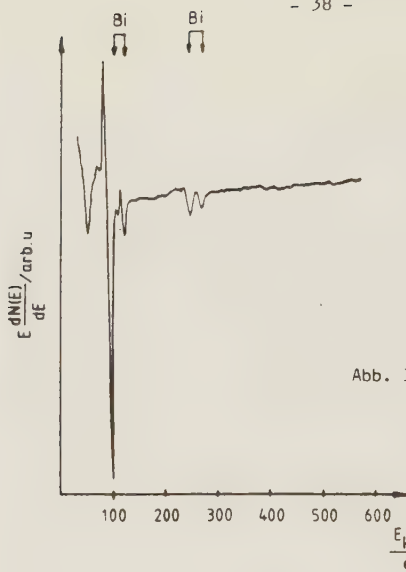


Abb. 10b: frischer Wismut-
film auf Glassub-
strat



Abb. 10c: Wismutfilm auf
Glassubstrat nach
30 Minuten Tempern
bis 483 K und Rest-
gasdruckstoß bis zu
 10^{-5} Pa

III.4 Zusammenfassung

Mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie konnte nachgewiesen werden, daß Wismutfilme, im Ultrahochvakuum aufgedampft, keine Oberflächenverunreinigung aufweisen. Eine Vorbelegung des Films kann also nicht verantwortlich gemacht werden für die schwache Adsorptionsneigung des CO auf Wismut. Durch direkten Einsatz unvorbehandelten Metalls gelang es, das Vorhandensein einer dünnen Oxidhaut festzustellen. Eine Vorreinigung des Metalls ist demnach unerlässlich.

Im eingesetzten Druck- und Temperaturbereich (10^{-7} bis 10^{-5} Pa; 298 bis 483 K) treten keine im Augerspektrum erkennbaren Veränderungen der Zusammensetzung der Oberfläche von Wismut auf. Restgasadsorption, Segregation gegetterter Fremdatome oder Koagulation unter diesen Bedingungen können daher ausgeschlossen werden. Die höchste verwendete Temperungstemperatur liegt sogar um 60 Grad höher als die beim Tempern der Wismutfilme für die Messung des Hall-Effekts am System Bi/CO verwendete.

Bei dem in Abschnitt III.3.1 beschriebenen Experiment gelang es nicht, die Unterlage abzudecken. Das rührt lediglich her von der geringen Menge Wismut, die aufgedampft werden konnte. Erst nach einigen Erfahrungen über die Form der Wendel und die Menge einzusetzenden Wismuts konnten ohne Schwierigkeiten größere Schichtdicken von Wismut erreicht werden /31/.

Es konnte gezeigt werden, daß ein Vergleich der Intensitäten innerhalb des Spektrums Aussagen ermöglicht über die Anwesenheit von Fremdatomen, deren Signale sich mit denen des Wismut überlagern.

Das verwendete Spektrometer registriert die größeren Signale bei 101, 129, 249 und 268 eV; kleinere Intensitäten verschwinden im Rauschen. Am Fehlen eines Übergangs bei 510 eV kann daher eindeutig der Nachweis geführt werden, daß die Wismutoberfläche frei von einer Sauerstoffvorbelegung ist.

Es ist sinnvoll, anzunehmen, daß der Haftkoeffizient von CO auf Wismut klein ist, so daß erst bei relativ hohen Drucken ($\geq 1 \times 10^{-2}$ Pa) eine merkliche Adsorption stattfindet. Untersuchungen in diesem Druckbereich konnten mit der zur Verfügung stehenden Apparatur nicht durchgeführt werden.

IV. Carburiierte Eisenfilme

IV.1 Allgemeine Vorbemerkungen

In diesem Kapitel werden Untersuchungen an polykristallinen Eisenfilmen vorgestellt, die in vorangegangenen Experimenten als Katalysatoren eingesetzt waren. Sie wurden hierzu in einer anderen Apparatur unter Ultrahochvakuumbedingungen aufgedampft und unterschiedlichen Reaktionsgasgemischen ausgesetzt. Körner /34/ und Schmidt /35/ untersuchten bei 573 K an Eisenfilmen verschiedener Schichtdicken, wie sich eine Vorbelegung mit Sauerstoff sowie eine Carburierung des Katalysators mit verschiedenen Gasen (CO , C_2H_4 , C_2H_2) auf das Adsorptionsverhalten von Kohlenmonoxid und auf die Kinetik der Boudouard-Reaktion auswirkt. Bei 573 K sollten, ausgehend von 10 mbar CO -Partialdruck, im Gleichgewicht über 99% der Gasphase aus CO_2 bestehen. Die quantitative Gasphasenanalyse während des Reaktionsablaufs gestattete die Beobachtung der Bildung von Kohlendioxid bei verschiedenen eingesetzten CO -Partialdrücken. In allen Experimenten brach die Bildung von CO_2 lange vor Erreichen des Gleichgewichtswertes ab /36/.

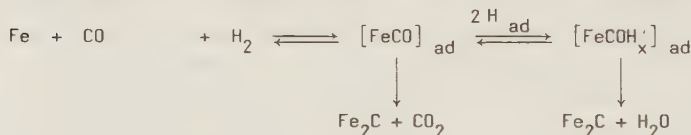
Als Erklärung für das geschilderte Verhalten erschien die Vergiftung des Katalysators durch Kohlenstoffabscheidung an seiner Oberfläche wahrscheinlich. Diese These wurde gestützt durch die Beobachtung, daß beim Ablösen der Eisenfilme für die Schichtdickenbestimmung in salzsaurer Lösung elementarer Kohlenstoff erkennbar wurde. Offen blieb dagegen die Frage, ob der beobachtete Kohlenstoff lediglich an der Oberfläche des Katalysators abgeschieden worden war oder ob er, zumindest teilweise, auch im Eisen gelöst vorgelegen hatte.

Die Augerelektronenspektroskopie bietet die Möglichkeit, zu den kinetischen Daten der Messungen von Körner und Schmidt Zusatzinformationen zu sammeln über die elementare Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche und somit über die Anwesenheit von Fremdatomen wie z.B. Kohlenstoff, dessen Bedeckungsgrad anhand der auftretenden Signalintensitäten grob abgeschätzt werden kann.

In mehreren Arbeiten /37-39/ wird die Bildung verschiedener Eisencarbide aus der Reaktion von Eisenoxiden und Kohlenmonoxid beschrieben. Carbide entstehen auch in Nickel, wenn man es unter CO-Atmosphäre stehen läßt /27/. Solche Carbide sind als autokatalytisch wirksam identifiziert worden. Ihr Vorkommen in den Eisenkatalysatoren ist von Landes /40/ mit elektronenmikroskopischen und Elektronenbeugungsmethoden nachgewiesen worden.

Mehrere Autoren /9,61,63/ haben die Carburierung von Eisenkatalysatoren während der Reaktion von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beobachtet. Sie finden in Abhängigkeit vom Partialdruckverhältnis $p_{\text{CO}}:p_{\text{H}_2}$, von der Reaktionsdauer und der Reaktionstemperatur unterschiedliche Mengen und Arten von Kohlenstoff. Somorjai et al. /63/ beobachtet in einem Fall die völlige Abdeckung der Eisenschicht durch Kohlenstoff graphitischer Natur. Andere /9,10,62/ sehen trotz Kohlenstoffabscheidung noch Signale des Metalls im Augerspektrum.

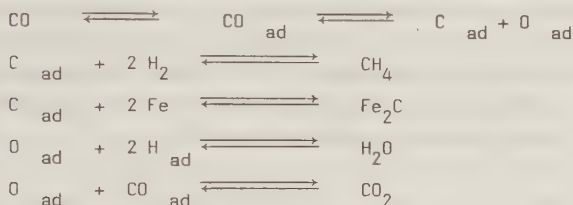
Für die Abscheidung von Kohlenstoff auf der Metalloberfläche ist von Unmuth /61/ ein Mechanismus vorgeschlagen worden, der über die Beteiligung eines Wasserstoff-Kohlenmonoxid-Oberflächenkomplexes verläuft:



Die Bildung des Carbids wird davon bestimmt, wie leicht der Sauerstoff aus dem Oberflächenkomplex entfernt werden kann. In diesem Ansatz ist die Möglichkeit einer Dissoziation des Kohlenmonoxids völlig unberücksichtigt gelassen. Es existieren jedoch viele Beweise für eine solche Dissoziation an Übergangsmetallen /7,8/. Dabei müssen dem CO-Molekül benachbarte Plätze angeboten werden, so daß sowohl C als O adsorbiert werden können. Beim Prozeß der Carburierung wird dann der Kohlenstoff durch Diffusion in das Volumen des Kristalls entfernt. Der Sauerstoff kann nicht durch thermische Desorption, sondern nur durch

chemische Reaktion von der Oberfläche entfernt werden. In Isotopenaustauschexperimenten /64/ ist die geringe Neigung von Sauerstoff gezeigt worden, mit Oberflächenkohlenstoff zu rekombinieren. Es bleibt also nur die Reaktion mit dem Wasserstoff oder mit Kohlenmonoxid übrig.

Man kann für den CO-Zerfall folgendes Schema aufstellen /61/ :



Nickel, das ein besserer Hydrierungskatalysator ist als das Eisen, carburiert in gewissem Maß unter Synthesegas und zeigt dabei ebenfalls carbidartigen Kohlenstoff. Bei 700 K und Abwesenheit von Wasserstoff hingegen scheidet sich eine Form von Kohlenstoff ab, die der graphitischen Spezies ähnlich sieht. Dieser Kohlenstoff wächst zusehends mit der Reaktionsdauer und ist gegen Hydrierungsversuche chemisch inaktiv /62/.

Ein von Somorjai bei 573 K an Eisen durchgeführtes Experiment /63/ mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid im Verhältnis 3:1 zeigte starkes Kohlenstoffwachstum. Nach vier Stunden Reaktionsdauer ist die Kohlenstoffschicht so stark, daß im Augerspektrum keine Signale des Eisens mehr zu sehen sind. In seinen Spektren ist weder während noch nach der Reaktion Sauerstoff zu beobachten. Dagegen tritt unter sonst identischen Bedingungen mit einer Reaktionsgasmischung aus Wasserstoff und Kohlendioxid im Verhältnis 3:1 ein deutliches Sauerstoffsignal auf, das als Oxid des Eisens interpretiert wird. Die Oxidation des Eisens kann auch am Eisen-Augerübergang bei 47 eV nachgewiesen werden. Mehrere Autoren /5,6,65/ beschreiben im Fall der Oxidation eine Aufspaltung dieses Signals in ein Dublett mit den Energien 44 und 51 eV.

Das Augerelektronensignal stellt also ein empfindliches Maß für den Bindungszustand dar, in dem sich ein Atom befindet. Durch Analyse der Linienform des Kohlenstoffsignals kann hier leicht eine Unterscheidung zwischen graphitischer und carbidischer Spezies getroffen werden /41,42,25/. Es wurden daher bei einigen Experimenten Glasträger mitbedampft und nach Reaktionsende in das Augerspektrometer gebracht. Dort wurde die Oberfläche spektroskopiert und anschließend durch Beschuß mit Argonionen Material abgetragen, um ein Bild von den Verhältnissen im Inneren des Katalysators zu erhalten (Tiefenprofil). Bei der Interpretation der erhaltenen Spektren muß aber darauf geachtet werden, daß man nicht Täuschungen unterliegt, die vom Erosionsprozeß selbst verursacht worden sind /43/.

IV.2 Anmerkungen zur Technik des Ionenstrahlsputterns

Die experimentelle Durchführung des Ionenstrahlsputterns ist im Prinzip recht einfach. Schwieriger hingegen gestaltet sich die theoretische Behandlung der Einflüsse dieser Technik auf die Festkörperoberfläche.

Erste Ansätze in dieser Richtung stammen u.a. von Benninghoven /44/ und Hofmann /45/. Sie gehen in ihrem SLS-Modell (sequential layer sputtering) davon aus, daß die Erosion der Oberfläche durch Entfernen der obersten Schicht von Atomen stattfindet, während die darunter liegenden Atome fest auf ihren Gitterplätzen verankert bleiben. Im SLS-Modell werden weder Unterschiede in den einzelnen Abtragungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Elemente noch Diffusionsvorgänge berücksichtigt.

Die Wechselwirkung des Edelgasions mit dem Targetatom als ein Zweierstoß wird z.B. von Sigmund /46/ und Oechsner /47/ behandelt. Ihre Stoßtheorie läßt zu, daß auch tiefer liegende Atome von der Stoßkaskade erfaßt werden und dadurch in den Einflußbereich des isotrop angenommenen Ionenstoßes gelangen können. Eine Folge davon ist, daß sich Atome aus mehreren Schichten miteinander vermischen können (cascade

mixing).

Das Entfernen von Atomen oder Clustern aus dem Festkörper führt zu einer neuen Oberfläche, die rauher ist und in den meisten Fällen sogar eine andere Zusammensetzung aufweist (altered layer) als vor dem experimentellen Eingriff. Verantwortlich hierfür sind die unterschiedlichen Sputterausbeuten der Elemente, die in verschiedenen Energieübertragungsmechanismen von einfallendem Edelgasion auf das Targetatom begründet sind. Sie hängen z.B. ab vom Winkel und der Energie, mit der die Ionen einfallen und von den Bindungsverhältnissen des Targets in der Oberfläche. In einigen Fällen ist für binäre homogene Systeme die bevorzugte Abtragung (preferential sputtering) des leichteren Elements beobachtet worden. Eine eindeutige Vorhersage, daß sich immer die schwerere der Komponenten in der Oberfläche anreichert, ist jedoch nicht möglich. Nachgewiesen wurde das Massenprinzip eigentlich bisher nur im System Be-Cu /48/. Dagegen spielt in anderen binären Legierungen oft die Bindungsstärke der Atome untereinander eine Rolle. Während z.B. bei Cu-Ni-Legierungen die Massen und Atomdichten etwa gleich groß sind, findet man eine Nickelanreicherung, weil das Kupfer wegen seiner kleineren Oberflächenenergie bevorzugt abgetragen wird. Meist besteht die Tendenz, daß das schwächer gebundene Atom leichter zu entfernen ist, doch auch hier gibt es Ausnahmen von der Regel /48/.

Allgemein kann man das Verhältnis der elementaren Sputterausbeuten Y_A und Y_B in einem homogenen System AB (Sputterausbeute definiert als die Zahl emittierter Atome A und B pro einfallendem Ion) angeben als:

$$\frac{Y_A}{Y_B} = S_{AB} \frac{N_A(0)}{N_B(0)}$$

mit $N_A(0)$ und $N_B(0)$ = Dichten der Elemente in der Oberfläche. In einigen Fällen ist die Annahme gültig, daß sich S_{AB} während des Experimentes nicht ändert und daher die Sputterausbeuten Y_A und Y_B , die in situ nur schwer zu bestimmen sind (Methoden hierzu sind in

Zitat /49/ nachzulesen), ersetzt werden können durch die Sputterausbeuten Y_A^0 und Y_B^0 der reinen Elemente. Man erhält

$$S_{AB}^0 \approx S_{AB} = \frac{Y_A^0/Y_B^0}{N_A^0/N_B^0}$$

mit N_A^0 und N_B^0 = Dichten der reinen Substanzen A und B.

Die zu Beginn des Experiments häufig auftretende nichtlineare Beziehung zwischen Sputterzeit und Abtragtiefe wird in diesem Ansatz vernachlässigt. Bei dieser Vernachlässigung geht man davon aus, daß die Veränderung der Zusammensetzung der Oberfläche, bedingt durch die unterschiedlichen Abtragungsgeschwindigkeiten, sehr schnell vonstatten geht, so daß für den Ionenstrahl sehr bald Verhältnisse vorliegen, die dem stationären Gleichgewichtszustand der einzelnen Sputterraten entsprechen. Röhl /11/ berechnet die Breite der durch Erosion geänderten Schicht und erhält bei Raumtemperatur Werte von 0,1 nm, also weniger als eine Monolage. Ho /50/ berücksichtigt die durch präferentielles Sputtern hervorgerufene Nachdiffusion und erhält wesentlich größere Dicken für die geänderte Schicht. Experimentelle Hinweise auf einen andauernden Einfluß des Ionenbombardements auf die Dicke der geänderten Schicht sind gefunden worden /51,52/. Aus diesem Grund ist es häufig schwierig, die Tiefe der abgetragenen Schicht aus den experimentellen Daten exakt zu berechnen. Die Tiefe z ist eine Funktion der Sputterzeit t /49/ und gegeben durch

$$z(t) = \int_0^t \dot{z} \cdot dt$$

Die Sputterrate erhält man nach

$$\dot{z} = \frac{M}{\rho \cdot N_A \cdot e} \cdot S \cdot j_p$$

mit j_p = Primärstromdichte
 S = Sputterausbeute
 M = Molmasse
 ρ = Dichte
 e = elektr. Ladung
 N_A = Loschmidt'sche Konstante

Die Bestimmung der Sputtertiefe erfordert in der Regel größeren experimentellen Aufwand /49/. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, eine Probe mit Argonionen bis auf das Substrat abzutragen. Wegen der kleinen Energie der Argonionen ist das in vernünftiger Zeit nicht möglich gewesen. Es wird daher auf eine von Röll /53/ vorgeschlagene Korrektur verwiesen. Röll approximiert den Verlauf der Sputterraten mit einem einfachen linearen Ansatz :

$$v(t) = v_A c_A(t) + v_B c_B(t)$$

Das Verhältnis v_A/v_B kann aus einer Eichmessung bestimmt werden, zeigt jedoch häufig einen Wert, der nahe bei S_{AB}^0 liegt unter der Annahme, daß die Sputterausbeuten Y_A und Y_B proportional der Konzentration der Elemente A und B in der Oberfläche sind. Dieser Wert kann aus der Literatur entnommen werden.

Typische Werte für elementare Ausbeuten bei senkrecht einfallendem Argonionenstrahl sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Sie wurden für die in den Experimenten verwendeten Ionenenergien abgeschätzt /54/.

Tabelle 2:

Elementare Sputterausbeuten bei verschiedenen Argon-Ionenenergien

Element	500 eV	300 eV	175 eV
Kohlenstoff	0,39	0,29	0,17
Eisen	1,47	1,10	0,64
Nickel	1,53	1,12	0,67
Kupfer	1,92	1,44	0,84

Das Ionenbombardement führt nicht nur zu chemischen Beeinflussungen /z.B. 12,48,50-52,55,56/ durch präferentielles Sputtern oder zu einer Änderung des Oxidationszustandes, sondern es ruft auch eine neue Topographie der Probe hervor /57,58/. Es kann außer zu einer Erhöhung der Rauigkeit zur Kegelbildung kommen, besonders, wenn zwei Elemente mit sehr unterschiedlichen Sputterausbeuten in der Oberfläche vorliegen. In einem solchen Kegelschatten liegendes Material wird an der direkten Wechselwirkung mit dem Edelgasion gehindert.

Beim senkrechten Einfall besteht die Möglichkeit, daß das getroffene Targetatom tiefer in die Probe gedrückt wird, anstatt sie zu verlassen (Knock-on Effekt). Es werden dann Elemente in Schichttiefen gefunden, in denen sie ursprünglich nicht vorhanden waren. Leichte Elemente wie Kohlenstoff sind für den Knock-on Effekt besonders anfällig /49/.

In der Literatur werden dem statischen Betrieb einer Ionenquelle einige Nachteile zugeschrieben. Wird die Vakuumkammer von den Pumpen getrennt und mit Edelgas des erforderlichen Drucks gefüllt, kann bei Vermischung mit den Restgasen in der Apparatur die Oberfläche auch mit Restgasparkeln bombardiert werden. Diese werden in die Probe implantiert und erscheinen als Verunreinigung im Augerspektrum.

Manchmal wird das Entstehen einer carbidartigen Spezies mit einem solchen Vorgang begründet /59,60/. Bei den hier beschriebenen Experimenten kann durch Blindversuche, die an kohlenstofffreien Oberflächen durchgeführt wurden, dieser Effekt ausgeschlossen werden. Dagegen wurde in einem Fall wegen Undichtigkeiten in der Gasdosierleitung Stickstoff auf die Probe geschossen, der sich nicht mehr entfernen ließ.

Bei konstantem Einfallswinkel der Ionen sollte die Kraterbildung stärker auftreten als bei ständig variiertem /58/. Rotation der Probe im Ionenstrahl oder die Verwendung mehrerer Quellen aus unterschiedlichen Richtungen verkleinert diesen Effekt. Allerdings dürfte der topographische Einfluß bei den hier verwendeten kleinen Ionenenergien nur gering sein.

Häufig wird von den Autoren /z.B.49/ eine Meßanordnung bevorzugt, bei der in situ während des Ionenstrahlsputters auch spektroskopiert werden kann. Bei der in situ-Messung werden sog. "backfilling"-Ionenkationen benutzt, die differentiell gepumpt werden. Das ständig nachgelieferte Edelgas kann sich nicht mit Restgasen vermischen und die Vakuumapparatur muß nicht von den Pumpen getrennt werden. Dadurch werden abgesputterte Teilchen sofort aus dem Rezipienten entfernt und eine Wiederbelegung der Oberfläche mit abgelösten Teilchen ausgeschlossen.

Das Aufeinanderfolgen von Sputtern und Spektroskopieren hat der oben genannten Methode gegenüber den Vorteil, daß das Augerelektronenspektrum nur Signale enthält, die vom Primärelektronenstrahl hervorgerufen wurden. Ionen, die ebenfalls Augerelektronen auslösen können, haben bei der sequentiellen Messungsdurchführung keinen Einfluß auf das Spektrum.

Die Tiefenprofilanalyse benutzt das Augerelektronensignal I_A (hier gemessen im differenzierten Spektrum als Peak-zu-Peak Höhe von Maximum zu Minimum) als Meßgröße in Abhängigkeit von der Sputterzeit. Dieses Sputter-Zeit-Profil $I_A(t)$ muß für quantitative Aussagen in ein Konzentrations-Tiefen-Profil $k_A(z)$ mit z = Tiefe umgerechnet werden. Das erfordert die Eichung der Meßeinrichtung mit Proben bekannter Zusammensetzung und Schichtdicke, die im vorliegenden Fall mit Eisen-Kohlenstoff-Verbindungen verschiedener Modifikationen nicht möglich gewesen ist. Zwar kann aus Elektronenbeugungsaufnahmen /40/ der Beweis für Anwesenheit von Eisencarbiden geführt werden, eine Aussage über die genaue stöchiometrische Zusammensetzung des Carbids kann nicht gemacht werden. Die Kristallstrukturen der Eisencarbide sind einander recht ähnlich und Phasenübergänge zwischen den einzelnen Carbiden sind schon durch kleine Veränderungen in den Eisenpositionen und im Kohlenstoffgehalt möglich. Urmuth et al. /61/ benutzten daher die Mössbauerspektroskopie, da die Identifikation von Phasen mit Hilfe der Röntgenbeugung in den kleinen Partikeln des Trägerkatalysators sehr schwierig ist. Nachdem also nicht entschieden werden konnte, welche Carbidphasen in welchem Umfang in den untersuchten Katalysatoren vorlagen, kann allen-

falls ein qualitativer Vergleich der Verhältnisse von Eisen- und Kohlenstoff-Intensitäten gezogen werden. Vor allem die vermutete Anwesenheit von Kohlenstoff graphitischer Natur, der in den Elektronenbeugungsaufnahmen /40/ nicht in Erscheinung tritt, erschwert die Präparation einer Eichprobe.

Wenn sich - wie es bei den untersuchten Katalysatoren der Fall ist - die Linienform eines der betrachteten Signale, nämlich des Kohlenstoffs ändert, weil er in verschiedenen Bindungszuständen vorliegt, ist ein einfaches Peak-zu-Peak Ausmessen problematisch. Unterschiedliche Bindungen bedeuten meist andere Empfindlichkeitsfaktoren, wodurch die Intensität des entsprechenden Signals beeinflusst wird.

Die Berechnung der atomaren Anteile von Eisen und Kohlenstoff in der Oberfläche wird nach Palmberg /32/ durchgeführt. Die im Katalog aufgelisteten Standardspektren sind auf die Intensität von Silber bezogen. Bei Oberflächen, die aus mehreren Komponenten bestehen, kann, wenn keine Standardprobe zur Verfügung steht, der Anteil c_x des Elements x berechnet werden nach

$$c_x = \frac{I_x}{S_{xAg}} / \sum \frac{I_i}{S_{iAg}}$$

Darin sind S_{xAg} bzw. S_{iAg} die aus dem Spektrenkatalog bestimmten relativen Empfindlichkeitsfaktoren für das Element x bzw. die Elemente i , aus denen sich die Oberfläche aufbaut. I_x bzw. I_i sind die Peak-zu-Peak Höhen des Augerspektrums dieser Elemente.

Die ausgewerteten Spektren zeigen Kohlenstoff in unterschiedlichen Modifikationen. Eine Signalformveränderung führt dabei zu einer Verfälschung der Ergebnisse, wenn derselbe Empfindlichkeitsfaktor beibehalten wird.

Die Unterscheidung, welches Signal einer graphitischen bzw. einer carbidischen Phase zuzuordnen ist, wird durch den Vergleich mit Literatur-

spektren getroffen /z.B. 1,7,59,62/.

IV.3 Experimentelle Durchführung

Ein kleiner Teil des Eisenfilms, der katalytisch an der Boudouard-Reaktion beteiligt gewesen ist, befindet sich auf einem der Glasträger, die zum Einbau in das Augerspektrometer notwendig sind. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsapparatur belüftet, die Probe entnommen und an Luft zum Augerspektrometer transportiert. Dies, gefolgt von der zur Vakuumherzeugung notwendigen Ausheizprozedur, ist eine Einschränkung der Messung, die allerdings unvermeidlich ist, da keine der Apparaturen gleichzeitig für kinetische Messungen und Augerspektroskopie ausgerüstet ist. Es muß bei den Experimenten also beachtet werden, daß zumindest an der Oberfläche des Katalysators zusätzlich Fremdstoffe adsorbiert wurden. Es können z.B. Kohlenstoff und Sauerstoff in höherem Maß vorliegen, als es ursprünglich bei Reaktionsende der Fall gewesen ist.

Nach Erreichen des Basisdrucks von $1,3 \times 10^{-8}$ Pa wird ein Augerspektrum aufgezeichnet und die Probe anschließend, anfänglich für kurze Zeiten (15 Minuten), später für längere Zeiten, mit Argonionen einer Energie von 175 bzw. 300 eV bei Raumtemperatur bombardiert. Die verwendete Ionenquelle (Vacuum Generators) ist vom Typ her ähnlich einem Ionisationsmanometer gebaut und wird auf statische Art betrieben. Hierzu wird die Vakuumkammer von den Pumpen getrennt und Argon (99,999% Reinheit) auf einen Druck von $5,3 \times 10^{-2}$ Pa eingelassen. Bei einem Emissionsstrom zwischen 5 und 6 mA in der Kanone trifft ein Argonionenstrom von ca. 1,0 bis 1,3 μ A auf die Probe, die während des Bombardements ortsfest gehalten wird. Der Einfallswinkel des Argonionenstrahls ist um etwa 60 Grad zur Probennormalen geneigt. Nach beendetem Sputtern wird abgepumpt und das nächste Augerspektrum aufgezeichnet. Es ist anzumerken, daß, bedingt durch die Lage von Elektronen- und Ionen-Quelle, die Probe im Rezipienten für jeden Teil des Experiments neu justiert werden muß.

Die Proben werden so lange bombardiert, bis die Augerspektren in den relativen Intensitäten der auftretenden Signale keine merklichen Änderungen mehr zeigen. Ein Abtragen bis auf das Substrat ist - wie bereits erwähnt - in vertretbarer Zeit (25 Stunden Gesamtsputterzeit) nicht gelungen. Deshalb ist der Vergleich der photometrisch bestimmten Filmdicken mit der Sputterzeit nicht möglich.

Um die Menge zusätzlichen Kohlenstoffs zu ermitteln, die beim Transport und der Vorbereitung der Probe zur Augerelektronenspektroskopie auf die Oberfläche gelangt, wird die Probe in einigen Fällen nach Abschluß des Sputterns in der Apparatur belassen. Nachdem belüftet und unter Ausheizen erneut evakuiert worden war, konnten die Proben nochmals untersucht werden. Das hierbei erhaltene Kohlenstoffsignal sollte ein grobes Maß für die Belegung des Katalysators beim Transport an Luft darstellen. Die Zeit, die aufgewendet werden muß, um mit Argonionen diesselbe Oberflächenbeschaffenheit wie vor dem Belüften zu erhalten, dient zur Korrektur der vorangegangenen Tiefenprofilanalyse.

Die Apparatur läßt sich auch ohne auszuheizen auf ein Vakuum von $1,3 \times 10^{-7}$ Pa bringen, wenn man sehr lange Zeit pumpt. Der erreichte Druck genügt, um für kurze Zeit Augerelektronenspektren zu registrieren. An drei Proben wurde auf diese Weise ein Verhältnis von Kohlenstoff zu Eisen bestimmt, bevor die Apparatur ausgeheizt und auf den Standardbasisdruck gebracht wurde.

Alle gezeigten Augerspektren wurden bei einer Energie von 1,8 keV, mit 10 μ A Strom und einer Modulationsspannung von 4 V_{p-p} registriert. Die Abbildungen der Spektren sind stark verkleinert.

Tabelle 3 enthält eine Zusammenstellung der untersuchten Katalysatoren und der angewandten Reaktionsbedingungen.

Tabelle 3

Film Nr.	Schichtdicke	p_{CO}	Bemerkung	Exp. von
1	15,2 nm	3,4 mbar	-	/67/
2	15,2 nm	21,9 mbar	-	/67/
3	55,0 nm	7,85 mbar	-	/67/
4	15,2 nm	3,4 mbar	-	/67/
5	11,0 nm	anstatt CO carbur. mit C_2H_4		/66/
6	12,7 nm	10,2 mbar		/68/
7	16,3 nm	8 mbar	*)	/68/
8	14,7 nm	8 mbar	**)	/68/
9	13,2 nm	8 mbar	***)	/68/

*) Boudouard-Reaktion bei maximaler Reaktionsgeschwindigkeit abgebrochen

**) Boudouard-Reaktion abgebrochen und wieder gestartet

***) wie **), jedoch an einer anderen Stelle auf der Zeitskala

IV.4 Ergebnisse und Diskussion

IV.4.1 Augerelektronenspektren vor dem Ionenbeschuß

In allen untersuchten Eisenfilmen sind trotz größerer Mengen Kohlenstoff an der Oberfläche weiterhin die Signale von Eisen sichtbar (typisches Spektrum Abb. 11). Im Gegensatz zu Somorjai /63/ wurde also in keinem der vorangegangenen Experimente zur Boudouard-Reaktion eine so große Menge Kohlenstoff abgeschieden, die in der Lage wäre, die Metallsignale zu unterdrücken. Anhand der Signalform kann der obenauf liegende Kohlenstoff als graphitartig charakterisiert werden /2,41/.

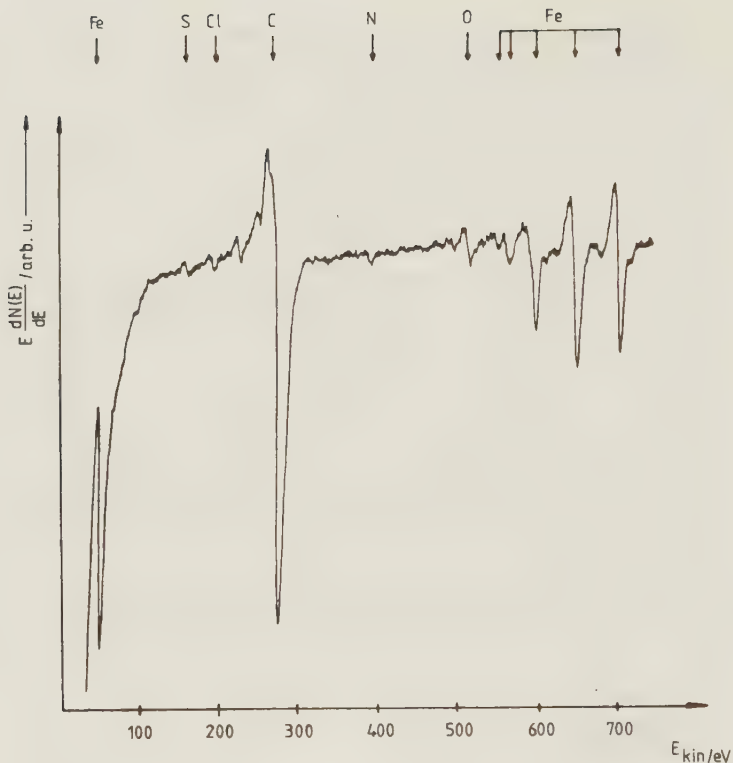


Abb. 11: typisches Beispiel für das Augerspektrum eines Eisenfilms (Nr.1), der an der Boudouard-Reaktion beteiligt war (vor Argonionenbeschuß).

Jedes Spektrum zeigt Sauerstoff. Es handelt sich dabei mit ziemlicher Sicherheit jedoch nicht um ein Oxid des Eisens, sonst müßte die für oxidiertes Eisen typische Dublettstruktur des 47 eV Signals zu sehen sein. Zum Vergleich mit Abb. 11 stellt Abb. 12 das Augerspektrum eines Eisenfilms dar, der durchoxidiert ist (Nr.5 aus Tabelle 3) und sehr deutlich das Dublett aufweist.

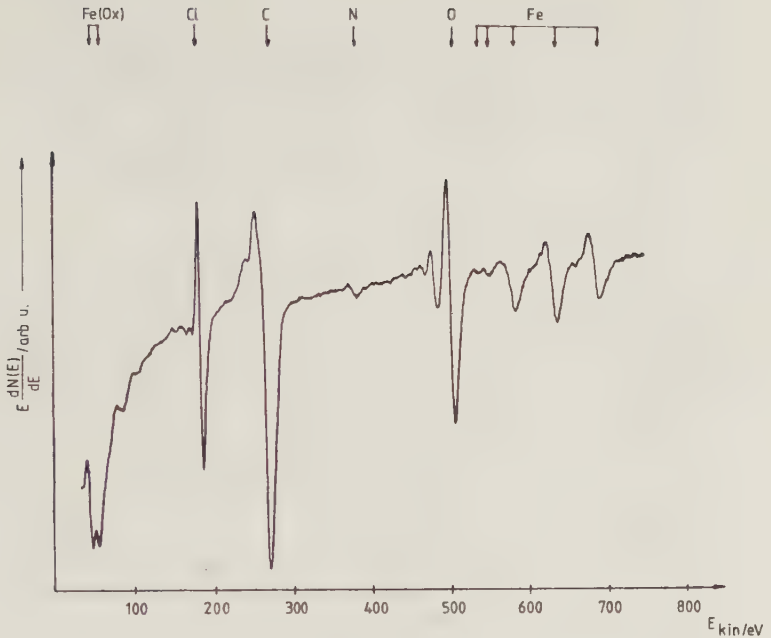


Abb. 12: Augerspektrum eines Eisenfilms (Nr.5), der oxidiert ist

Bonzel et al. /9/ machten die Beobachtung, daß während der CO-Hydrierung auf dem Eisen Sauerstoff in kleinen Konzentrationen ($\approx 0,15$ Monolagen) vorliegt.

Während die Filme Nr. 1 bis 4 (typ. Beispiel in Abb. 11) neben einer geringen Chlorverunreinigung kleine Mengen Schwefel aufweisen, finden sich in den Spektren der Filme Nr. 5 bis 9 zum Teil erhebliche Mengen Chlor (typ. Beispiel Abb. 12). Die Anwesenheit von Chlor kann zurück-

geführt werden auf die Reinigung der Meßzelle (Aufnehmen des Eisenfilms mit verdünnter Salzsäure) oder auf die NaCl-Kristalle, die für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen in die Zelle gelegt worden waren. Keine der beiden Quellen kann zweifelsfrei ausgeschlossen werden. Es war nicht möglich, im Augerspektrum Natrium (bei 990 eV) nachzuweisen, was allerdings unter Umständen daran liegt, daß die Intensität des Natrium-Peaks in einem Augerspektrum sehr klein ist.

IV.4.2 Augerelektronenspektren nach dem Ionenbeschuß

Eine für alle Experimente typische Entwicklung des Kohlenstoffsignals im Verlauf des Argonionenbombardements wird in Abb. 13 gezeigt. Sowohl Graphit als auch Carbid zeigen im Augerspektrum eine asymmetrische Linienform, in der das Minimum wesentlich stärker ausgeprägt ist als das Maximum. Der Abfall vom Maximum zum Minimum verläuft im Signal des Carbids steiler als im typischen Graphitsignal. Die Betrachtung der niederenergetischen Flanke des Maximums liefert jedoch die deutlichsten Unterscheidungsmerkmale. Bei der graphitischen Linienform findet man nur ein kleines weiteres Signal vor dem Maximum, beim Carbid dagegen sind dem höchsten Punkt noch zwei weitere, allerdings weniger intensive Maxima vorgelagert. In Abb. 13 sieht man, ausgehend von der graphitischen Modifikation zu Beginn des Experiments (Abb. 13a), eine Veränderung der Linienform des Kohlenstoffs über mehrere Zwischenstufen (z.B. Abb. 13d, e), bis ein Peak sichtbar wird, der carbidartige Spezies anzeigt (Abb. 13i).

Unterschiedliche Höhen in den Maxima der niederenergetischen Flanke des Kohlenstoff-Augersignals sind schon von Bonzel et al. /9/ bei Untersuchungen über die CO-Hydrierung beobachtet worden. Die verschiedenen Erscheinungsbilder der Kohlenstoffsignale werden von ihm in entsprechenden Blindversuchen, in denen der Eisenkristall mit Acetylen carburiert wurde, nochmals erzeugt. Er vergleicht die Spektren des mit CO/H₂ carburierten Eisens mit den bei der Carburierung mit C₂H₂ erhaltenen und weist seiner Oberflächenphase I eine carbidische Spezies der Art (CH)_x zu, bei der der Wasserstoffgehalt recht hoch sein

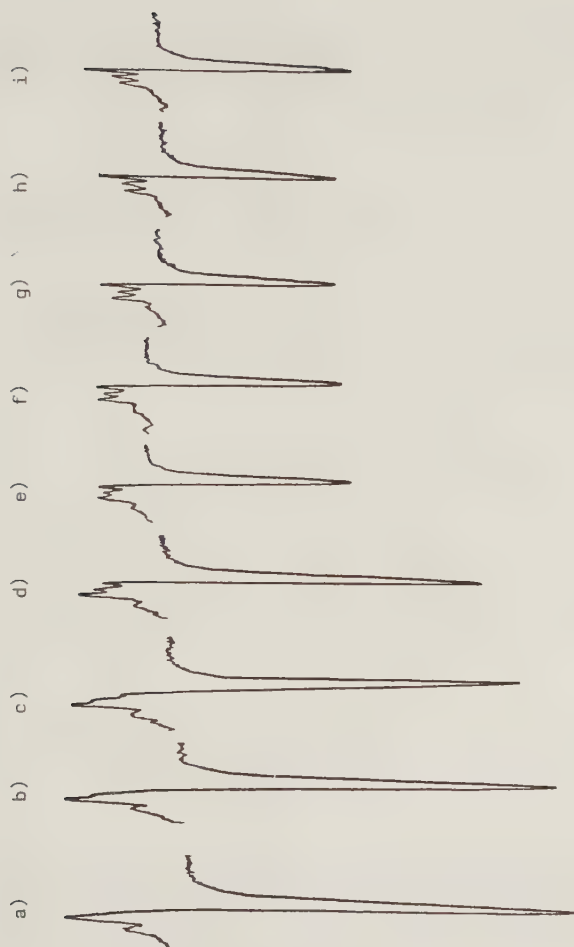


Abb 13a bis i: Veränderung des Kohlenstoffsignals während der Oberflächenabtragung
(Film Nr. 3)

soll. Seine Phase II entspräche einem carbidischen Kohlenstoff mit kleinerem Anteil von Wasserstoff als in Oberflächenphase I. Phase III soll dem Aussehen nach einer graphitischen Spezies ähnlich sein. Diese Oberflächenphase III reproduzierte er, indem einem Eisenkristall, der bereits Carbid zeigte, bei 580 K für 20 Minuten Acetylen zur weiteren Carburierung angeboten wurde.

Es ist sinnvoll anzunehmen, daß die Form des Augersignals seiner Phase III daher kommt, daß sowohl graphitartiger wie carbidartiger Kohlenstoff in der Oberfläche nebeneinander vorhanden sind.

Ein Vergleich der von Bonzel veröffentlichten Augerspektren (Abb. 14) mit dem Kohlenstoffsignal, daß sich im Lauf des Sputterns ergibt (Abb. 13), läßt folgende Ähnlichkeiten feststellen :

- 1) Zu Beginn des Erosionsprozesses sieht man die für reinen graphitartigen Kohlenstoff typische Signalform /z.B. 25,41/.
- 2) Es tritt nach kurzzeitigem Sputtern ein Bereich auf, der sich durch ein Kohlenstoffsignal auszeichnet, das weder rein dem Carbid, noch dem Graphit zugeordnet werden kann. Die Strukturen in den Abb. 13e und 13f legen die Vermutung nahe, daß es sich um eine Mischform aus graphitischer und carbidischer Modifikation handelt.
- 3) Nach langem Sputtern tritt das in Abb. 13i dargestellte Signal auf, das eindeutig als Carbid identifiziert werden kann. Es entspricht der Form nach der von Bonzel mit II bezeichneten Phase.

Für alle untersuchten Filme treffen verallgemeinert folgende Aussagen zu: das am Anfang sichtbare starke Graphit-Signal verkleinert sich während des Abtragungsprozesses zusehends. Es stellt sich bei allen Filmen, jedoch nach unterschiedlich langer Sputterzeit, ein konstanter Wert von I_C/I_{Fe} ein. Dieser Wert entspricht dem Gleichgewichtszustand der Komponenten im Festkörper, der bestimmt wird durch die verschiedenen Sputterausbeuten.

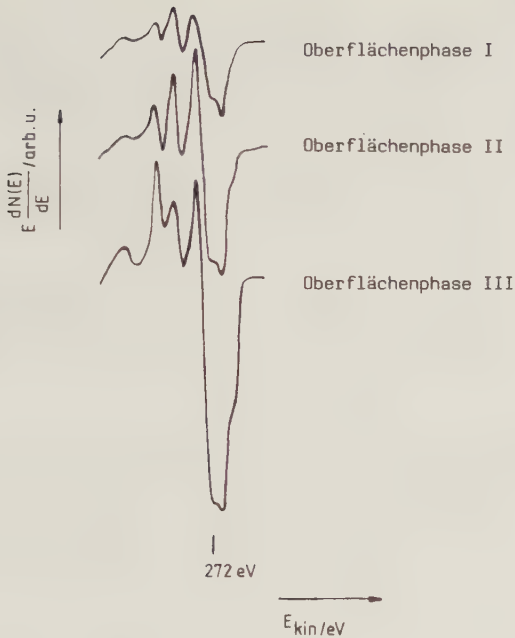


Abb. 14: Signalformen des Kohlenstoffs, entstanden während der CO-Hydrierung auf Fe(110) /9/

In Tabelle 4 ist das Verhältnis von $I_{\text{C}}/I_{\text{Fe}}$ für die Filme Nr. 1 bis 9 zusammengefaßt. Angegeben ist außerdem die Sputterzeit, nach der der Gleichgewichtszustand erreicht wurde sowie die entsprechende Kohlenstoffmodifikation. Die mit *) gekennzeichneten Filme wurden mit Argonionen der Energie 175 eV bombardiert, alle anderen mit 300 eV.

Tabelle 4

Film Nr.	I_C/I_{Fe}	Sputterzeit	Kohlenstoffmodifikation
1	0,75	6 - 7 h	Carbid (nach 4 h)
2	1,55	3 h	Carbid (nach 2 h)
3	0,95	13 h	Carbid (nach 11 h)
4	1,05	2,5 h	Carbid (nach 1 h)
5	0,67	1,5 h	Mischform Carbid/Graphit
6	$\approx 1,25$	2 h	Carbid (nach 2 h)
7 *)	$\approx 1,65$	2 h	Mischform Carbid/Graphit
8 *)	$\approx 1,50$	3 h	Mischform Carbid/Graphit
9 *)	$\approx 1,70$	3 h	Mischform Carbid/Graphit

Zu Beginn des Experiments sichtbare Verunreinigungen durch Chlor, Schwefel und Sauerstoff werden schneller abgetragen, als dies beim Kohlenstoff der Fall ist. Schwefel und Chlor treten im Volumen der Filme Nr. 1 bis 4 nicht mehr auf. Bei den Filmen Nr. 6 bis 9 sind unterschiedliche Anteile von Chlor auch im Volumen des Katalysators vorhanden. Ob das Fehlen von Schwefel und Chlor im Volumen einiger Filme darauf zurückzuführen ist, daß sie bereits während des Carburierungsvorgangs an die Oberfläche segregierten oder ob eine Volumenentleerung durch Nachdiffusion, induziert durch den Argonionenstrahl, stattgefunden hat, kann an dieser Stelle nicht entschieden werden.

Sauerstoff ist in geringem Maß in allen Katalysatoren auch im Volumen zu finden (ca. 1 bis 2 %). Die von Wedler et al. /69/ angenommene Diffusion von kleinen Mengen Sauerstoff ins Innere des Katalysators ist demnach wahrscheinlich.

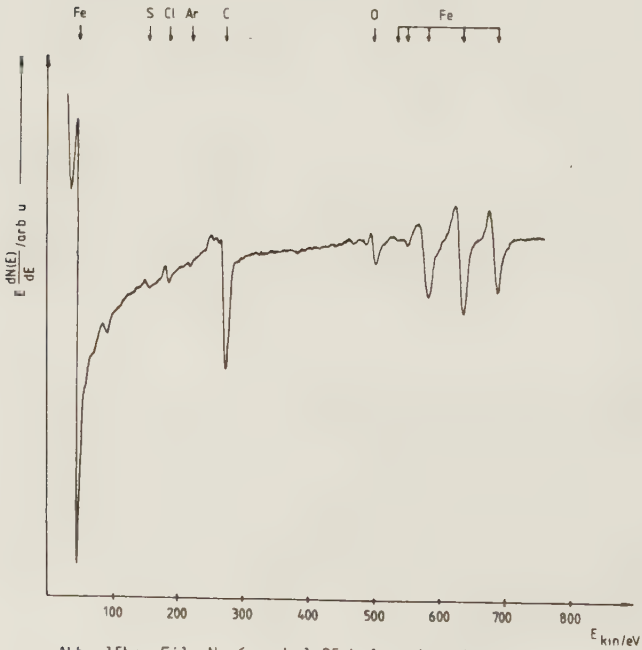
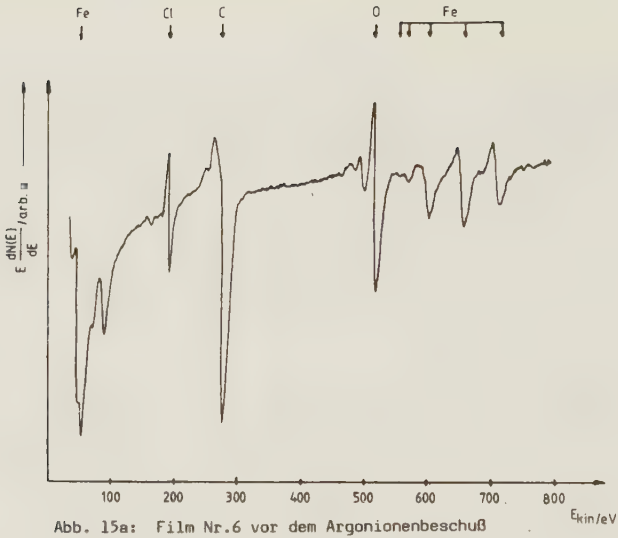
Die bei einigen Filmen (Nr. 6,7,8,9) zu Beginn des Abtragungsexperiments beobachtete Dublettaufspaltung des Eisensignals bei 47 eV (siehe auch Abb. 15a) verschwindet nach kurzer Zeit und es bleibt

ein Singlett des Übergangs im metallischen Eisen übrig. Die Reduktion des Eisens durch Argonionen kann zwar nicht vollkommen ausgeschlossen werden /44/, es ist aber sinnvoll anzunehmen, daß die am Anfang sichtbare Aufspaltung des niederenergetischen Eisensignals durch eine dünne Oxidhaut auf dem Katalysator hervorgerufen wurde, die beim Transport an Luft entstanden sein kann. Gestützt wird diese Annahme vor allem durch die jeweils sehr kleinen Konzentrationen von Sauerstoff (zwischen 1 und 2%) in allen untersuchten Filmen (außer Nr.5) in Verbindung mit dem Singlett-Peak für Eisen.

Der Argonionenbeschuß einer oxidierten Probe (Nr.5) hingegen liefert Augerspektren, in denen die Intensität des Sauerstoffs mit der Sputterzeit zunimmt (von ca. 10% zu Beginn des Experiments auf 25% nach 1,5 Stunden). Die Dublettaufspaltung des 47 eV-Signals von Eisen verliert an Deutlichkeit während des Sputterns. Das ist ein Hinweis auf Reduktion des Eisens durch die Argonionen. Trotzdem unterscheidet sich die Linienform des 47 eV-Signals von Eisen mit höherem Sauerstoffgehalt auch nach 1,5 Stunden Sputtern von der Linienform desselben Signals, wie es im reinen Metall erhalten wird, durch seine größere Linienbreite.

Die Üblicherweise gefundene geringe Konzentration von Sauerstoff stimmt gut mit der von Bonzel gemachten Beobachtung /9/ überein. Er vermutet, gestützt auf XPS-Messungen, eine Koordination des Sauerstoffs an den Kohlenstoff. Solche Oxo-Radikale werden als Zwischenstufen auch in Mechanismen für die Fischer-Tropsch-Synthese vorgeschlagen.

Da der Argonionenbeschuß eine Reinigung der Oberfläche darstellt, treten die Eisensignale im Lauf des Sputterns immer intensiver in Erscheinung. Die Auger-Gesamtspektren eines Katalysators (Nr.6) sind in den Abb. 15a bis c dargestellt. Sie zeigen einen typischen Verlauf der einzelnen Signalintensitäten während des Experiments. Die Abb. 15a stellt dabei den Film vor dem Sputtern dar, Abb. 15b denselben Film nach kurzem Argonionenbeschuß und Abb. 15c den Zustand am Ende des Experiments.



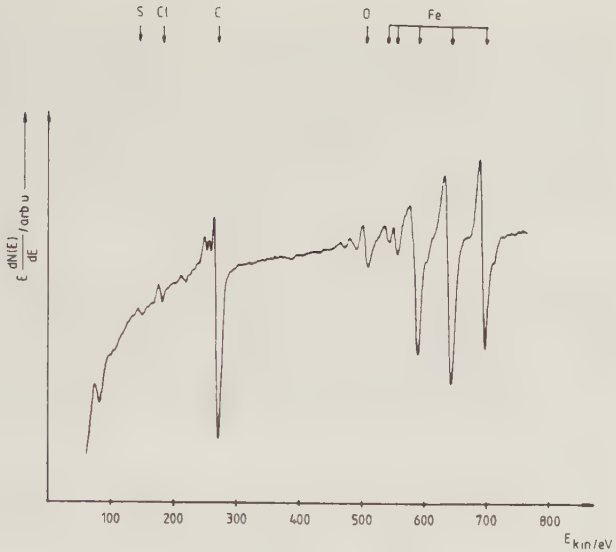


Abb. 15c: Film Nr.6 nach 2 h Argonionenbeschuß

Bei den Filmen Nr.1 und Nr.6 wurde, nachdem das Sputtern beendet war, belüftet und genau so lang neu ausgeheizt wie vor der Aufnahme des Tiefenprofils. Die Oberflächen zeigen Oxid und Kohlenstoff graphitischer Natur nach dem Ausheizen. In beiden Fällen mußte etwa eine Stunde aufgewendet werden, um diejenige Oberflächenzusammensetzung wieder zu erreichen, die vor dem Belüften vorgelegen hatte. Treten also in den eigentlichen Experimenten nach einer Sputterzeit von einer Stunde noch Kohlenstoffsignale auf, die der graphitischen Art zugeschrieben werden können, darf angenommen werden, daß es sich um eine Abscheidung handelt, die während der Boudouard-Reaktion stattgefunden hat.

In Tab. 4 sind bereits die Zeiten angegeben, nach denen sich eine konstante Linienform des Kohlenstoffsignals eingestellt hat. Korrigiert man die Werte der Filme, die nach fortgesetztem Argonionenbeschuß Carbid zeigen, um den Anteil an Verunreinigungen, die nach der Boudouard-Reaktion zusätzlich hinzugekommen sind, kann festgestellt werden, daß die Filme Nr. 1 und 3 eine höhere Graphitkonzentration enthalten als die Filme Nr. 2, 4 und 6.

Die Filme Nr. 7 bis 9 unterscheiden sich von den vorherigen dadurch, daß bei ihnen nach anfangs starker Abnahme der Gehalt des Kohlenstoffs während des Sputterns wieder ansteigt. In einem Blindversuch konnte eine Zunahme des Kohlenstoffgehalts durch Sputtern mit Restgasbestandteilen ausgeschlossen werden. Bei diesen Filmen zeigte sich kein reines Carbid.

Bei den Filmen Nr. 2, 3 und 4 wurde vor dem Ausheizen ein Kohlenstoff/Eisenverhältnis ($I_{\text{C } 272 \text{ eV}} / I_{\text{Fe } 703 \text{ eV}}$) bestimmt. In allen drei Fällen ist das Verhältnis vor dem Ausheizen um einen Faktor 1,5 bis 1,9 größer als nach dem Ausheizen. Der größere Anteil von Kohlenstoff vor dem Ausheizen könnte auf Elektronenstrahl-induzierte Adsorption von Restgasen unter den schlechteren Vakuumbedingungen zu suchen sein. Ein kleineres Verhältnis von Kohlenstoff zu Eisen entsteht aber auch, wenn während des Ausheizens Kohlenstoff ins Volumen des Films diffundiert.

Der zu Beginn des Sputterns beobachtete steilere Abfall des Kohlenstoffgehalts verlangsamt sich mit der Sputterzeit und geht in ein Plateau über. Stellvertretend für die Experimente, die gegen Ende Carbid zeigten, ist in Abb. 16 an Film Nr. 3 die Entwicklung der Kohlenstoff- und Eisen-Anteile als Funktion der Sputterzeit dargestellt. Das Auftreten des Carbids ist mit Pfeilen gekennzeichnet.

Tabelle 5 zeigt die Ausgangs- und Endsituation für den Kohlenstoff- und Eisengehalt der Filme Nr. 1 bis 9. In der letzten Spalte werden die prozentualen Änderungen angegeben.

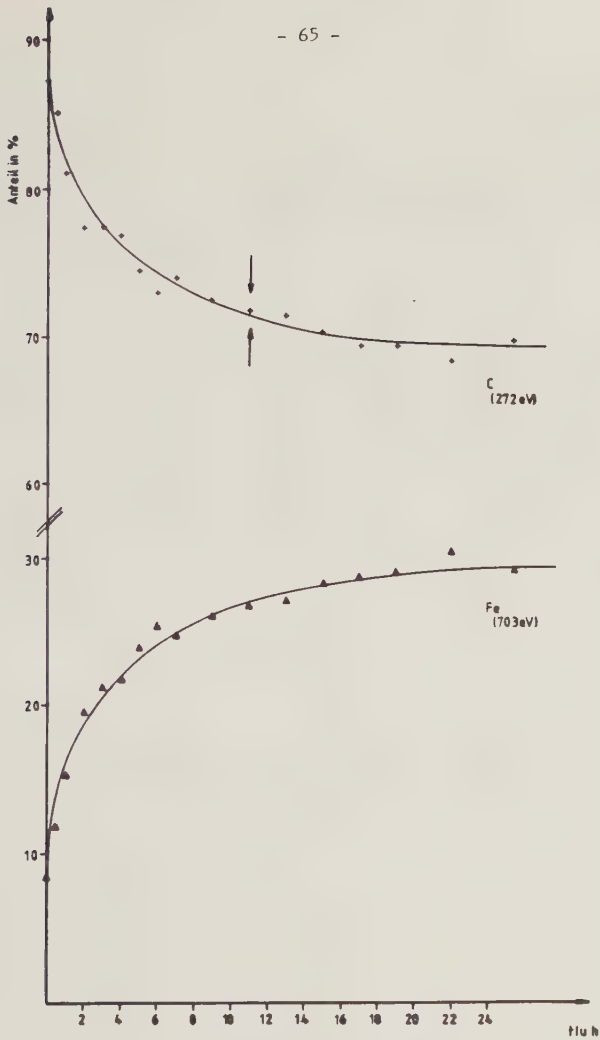


Abb. 16: Darstellung der Entwicklung des Kohlenstoff- und Eisengehalts in Film Nr. 3 als Funktion der Sputterzeit. Der Pfeil zeigt an, wann das erste Mal die Signalform eines Carbids beobachtet wurde.

Tabelle 5:

Film Nr.	Anteile in der Oberfläche				Änderungen	
	vorher		nachher		C	Fe
1	86 %	7 %	77 %	23 %	- 9	+ 16
2	87 %	7 %	78 %	19 %	- 9	+ 12
3	87 %	7 %	71 %	28 %	- 16	+ 20
4	87 %	11 %	71 %	27 %	- 16	+ 16
5	66 %	5 %	30 %	17 %	- 36	+ 12
6	79 %	8 %	74 %	23 %	- 5	+ 15
7	68 %	5 %	80 %	18 %	+ 12	+ 13
8	68 %	6 %	80 %	19 %	+ 12	+ 13
9	63 %	8 %	82 %	16 %	+ 19	+ 8

Die Berechnung des Kohlenstoffgehalts mit demselben Empfindlichkeitsfaktor für graphitische und carbidische Modifikation kann zu großen Fehlern führen. Zusätzlich ist anzumerken, daß die genannten Zahlen keine Rückschlüsse auf die ursprüngliche Zusammensetzung des Katalysators im Volumen zulassen. Die nach dem Sputtern auftretenden Elementverhältnisse sind abhängig von den einzelnen zum Teil recht unterschiedlichen Abtragungsgeschwindigkeiten der betreffenden Elemente. Unter der Annahme, daß die elementaren Sputterausbeuten eingesetzt werden können, läßt sich eine Zusammensetzung zurückrechnen für den Fall, daß der Kristall homogen aus den Elementen aufgebaut ist. Diese Voraussetzung ist bei den untersuchten Filmen nicht gegeben.

IV.3 Zusammenfassung

Das Verhalten polykristalliner Eisenfilme, die katalytisch an der Boudouard-Reaktion beteiligt waren, wurde im Arbeitskreis mit verschiedenen Methoden untersucht.

Körner /34/ und Schmidt /35/ verfolgten das Adsorptionsverhalten von Kohlenmonoxid und die Kinetik der CO_2 -Bildung. Die Vorbelegung des Eisens mit Sauerstoff behinderte die molekulare Adsorption von Kohlenmonoxid /69/. Beim Carburieren der Eisenfilme mit Kohlenwasserstoffen (C_2H_2 , C_2H_4) blieb ein erheblicher Teil des Carburierungsmittels in der Gasphase zurück. Dieses Verhalten konnte damit begründet werden, daß Kohlenstoff offensichtlich nicht in unbegrenztem Maß in Eisen gelöst werden kann. Die Abhängigkeit der Carburierungsgeschwindigkeit von der chemischen Natur des Carburierungsmittels ließ vermuten, daß die Diffusion von Kohlenstoff in das Volumen des Eisens nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Boudouard-Reaktion darstellt. Es konnte kein Einfluß des Carburierungsmittels auf die Adsorption und Reaktion von Kohlenmonoxid ($p_{\text{CO}} > 6 \text{ mbar}$) festgestellt werden. Das Ausmaß der Carburierung dagegen bestimmte das Verhalten des Katalysators. Völlig carburisierte Eisenfilme hinderten den Ablauf der Boudouard-Reaktion, waren andererseits jedoch in der Lage, Kohlenmonoxid in hohem Ausmaß molekular zu adsorbieren. Eisencarbide wurden als katalytisch aktive Spezies identifiziert und schon von Landes /40/ mit Elektronenbeugung nachgewiesen. Da die Bildung des Kohlendioxids früher abbrach, als es der Gleichgewichtszusammensetzung entsprach, war der Einsatz einer weiteren Methode von Interesse, die die Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche aufklären konnte.

Mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie war es möglich, an der Oberfläche Kohlenstoff graphitischer Natur mit einem Bedeckungsgrad von ca. 0,7 bis 0,8 Monolagen nachzuweisen. Durch Argonionenbeschuß der Oberfläche ließ sich diese Schicht Kohlenstoff entfernen und es trat eine weitere Kohlenstoffmodifikation auf, die als Carbide identifiziert werden konnte. Auch längeres Argonionenbombardement war nicht in der Lage,

den carbidartigen Kohlenstoff zu entfernen. Das durch Dissoziation des Kohlenmonoxids an der Oberfläche gebildete Carbid diffundiert demnach in das Volumen des Eisens.

Während bei den Filmen Nr. 1 bis 4 und Nr. 6 eindeutig carbidartige Spezies gefunden worden sind, verhielten sich die Filme Nr. 5 und 7 bis 9 anders. Das bei diesen Filmen nach längerem Argonionenbeschuß auftretende Kohlenstoffsignal zeigt eine Linienform, die eine Überlagerung von carbidischer und graphitischer Spezies darstellt. Der Kohlenstoffgehalt der Filme Nr. 7 bis 9 schwankt zum Teil erheblich innerhalb der einzelnen Sputterzyklen, eine eindeutige Verminderung des Kohlenstoffanteils in Folge fortgesetzten Sputterns - wie bei Nr. 1 bis 6 beobachtet - konnte hier nicht festgestellt werden.

Neben carbidartigem Kohlenstoff wurden im Volumen geringe Mengen von Sauerstoff nachgewiesen. Im Vergleich mit dem von Bonzel /9/ ermittelten Verhältnis der Peak-zu-Peak-Höhen von Sauerstoff (510 eV) zu Eisen (651 eV) wird eine Sauerstoffbedeckung von ca. 0,14 Monolagen oder weniger angenommen. Dieser Sauerstoff dürfte nicht als oxidische Spezies vorliegen, wie am 47 eV-Übergang des Eisens, der für Oxidation empfindlich ist, zu erkennen ist. Das Verhalten eines oxidierten Films unter Argonionenbeschuß wurde ebenfalls untersucht und ergab im Gegensatz zu den von Körner und Schmidt eingesetzten Katalysatoren einen wachsenden Anteil von Sauerstoff während des Sputterns.

Außer Sauerstoff und Kohlenstoff enthielten die Katalysatoren kleine Mengen Schwefel (ca. 0,01 Monolagen) und Chlor in unterschiedlichem Ausmaß in der Oberfläche. Größere Mengen Chlor wurden auf den Oberflächen der Filme Nr. 6 bis 9 gefunden, bei Nr. 6 auch im Volumen. Über die Herkunft von Chlor konnten bislang nur Vermutungen angestellt werden.

Die durchgeführten Experimente konnten die von Landes /40/ festgestellte Anwesenheit carbidartigen Kohlenstoffs bestätigen. Graphitischer Kohlenstoff ist auf allen Oberflächen vorhanden gewesen und wahrscheinlich für den vorzeitigen Abbruch der Reaktion verantwortlich.

V. Kupfer - Nickel - Legierungen

V.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Aus der Vielzahl der Elemente im Periodensystem werden nur einige wenige in der Katalyse verwendet, und es wäre Zufall, wenn diese Elemente im Reinzustand schon optimale Eigenschaften bezüglich Reaktivität und Selektivität in heterogen katalysierten Reaktionen besitzen würden. Der Einsatz von Legierungen an Stelle der reinen Metalle beruht daher auf der Überlegung, daß sich durch Legieren eine Modifikation der katalytischen Eigenschaften erreichen läßt und somit eine bessere Steuerung von Ausbeute und Selektivität einer Reaktion. Dabei ist die Zusammensetzung der Oberfläche von großer Bedeutung, denn sie bestimmt die chemischen und katalytischen Eigenschaften. In vielen Systemen (eine Übersicht findet sich in Zitat /77/) wird die Segregation einer der Komponenten einer binären Legierung an die Oberfläche beobachtet und dadurch unterscheidet sich die Zusammensetzung der Oberfläche von der des Volumens. Neben der geometrischen Veränderung, die stattfindet, wenn eine weitere Komponente den Wirtskristall "verdünnt", übt das Legieren auch einen Einfluß auf die elektronische Struktur des Katalysators aus. Zu erwarten ist eine elektronische Veränderung vor allem, wenn einem Metall der Gruppe VIII, das Lücken im d-Band besitzt, ein Metall der Gruppe IB, dessen Niveaus völlig aufgefüllt sind, zugesetzt wird. Die tatsächliche Natur eines Katalysators wird allerdings weder rein vom geometrischen Faktor noch vom elektronischen Faktor allein bestimmt. Welcher der Faktoren das Verhalten überwiegend bestimmt, muß im Einzelfall jeweils geprüft werden, wie auch aus der Stellung im Periodensystem der Elemente nicht allein schon auf den Charakter eines Elements bezüglich katalytischer Eigenschaften geschlossen werden kann. Sonst müßten Kupfer und Nickel, die beide kubisch dichteste Packungen mit recht ähnlichen Gitterkonstanten ausbilden, ähnliche Eigenschaften besitzen. Stattdessen erweist sich Nickel als guter Hydrierungskatalysator, während das Kupfer in dieser Hinsicht inaktiv bleibt. Ähnliche Diskrepanzen bestehen auch zwischen den im Periodensystem benachbarten

Elementen Platin und Gold /70/.

Die Kombination eines aktiven Metalls mit einer inerten Komponente bietet also nicht nur die Gelegenheit, Eigenschaften zu verändern. Sie ist zudem ein idealer Testfall, um herauszufinden, welcher Aspekt - ob der geometrische oder der elektronische - im untersuchten System die bestimmende Funktion hat.

V.2 Kupfer-Nickel-Legierungen

Kupfer und Nickel sind beim Zusammenschmelzen der Metalle ideal mischbar und nehmen über den gesamten Konzentrationsbereich eine kubisch dichteste Packung ein.

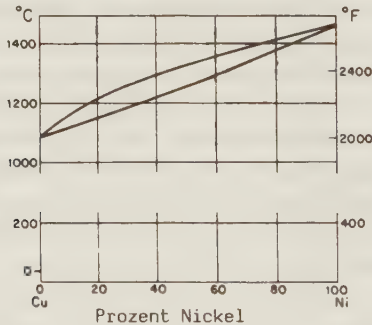


Abb. 17: Phasendiagramm von Kupfer-Nickel-Legierungen (aus /71/)

In früheren Arbeiten wurde viel über die Existenz eines Zweiphasengebietes bei Temperaturen für die Legierungsbildung unterhalb $0,3T_m$ (T_m = Schmelzpunkt) berichtet. Aus thermodynamischen Gründen erwarten Sachtlér et al. /72-74/, daß sich bei Legierungsbildung in einem Temperaturbereich um 200°C, also weit von den Schmelzpunkten der reinen Metalle entfernt, ein Koexistenzbereich einer kupferreichen (80% Cu) mit einer kupferarmen (2% Cu) Phase ausbilden soll. Bei höheren Tem-

peraturen wird der Entropieterm $T\Delta S$ bestimmend für den Wert der freien Reaktionsenthalpie ΔG der Legierungsbildung, was sich in einer Bevorzugung der statistischen Verteilung der Atome und der Bildung einer idealen Lösung auswirkt. Sachtler et al. stellen sich ihre feinkristallinen Phasen wie eine Kirsche aufgebaut vor /74,75/. Um einen Kern, der von der nickelreichen Phase gebildet wird (der Kern besteht im allgemeinen aus der Phase mit der größeren Oberflächenspannung), liegt eine "Haut" aus der kupferreichen Phase (im allgemeinen die Phase mit der kleineren Oberflächenspannung). Sie begründen ihre Theorie mit der experimentellen Beobachtung, daß sich die elektrische Austrittsarbeit von Legierungen mit sehr kleinem (unter 2%) und sehr großem (über 80%) Kupfergehalt als ein Mittel zwischen dem Wert für reines Nickel (5,02 eV) und für reines Kupfer (4,61 eV) ergibt. Die Tatsache, daß selbst bei großen Konzentrationsunterschieden von Legierungsproben sich beim Tempern der Proben immer derselbe Wert für die elektrische Austrittsarbeit, nämlich 4.61 eV, einstellt, bringt Sachtler et al. /72/ zu dem Schluß, daß sich jedesmal diesselbe Oberfläche ausbildet, obwohl von unterschiedlichen Kupfer- und Nickelanteilen im Volumen ausgegangen wird.

Andere Autoren (z.B. /76/) können die Existenz eines Zweiphasengebietes bei 200 bis 300°C nicht bestätigen. Dagegen wird in allen getemperten Proben, unabhängig davon, ob Pulver, polykristalline Filme oder Einkristalle verwendet werden, eine Segregation des Kupfers an die Oberfläche beobachtet. Diese Segregation dürfte mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit der Grund für Sachtlers Meßergebnisse sein.

Die Segregation einer Komponente an die Oberfläche der Legierung wird bestimmt von mehreren Faktoren, die in den verschiedenen Modellen unterschiedlich Eingang finden. Im "broken-bond"-Modell wird die Segregationsenthalpie der durch Segregation entstehenden Oberfläche allein aus der Differenz der Bindungsenthalpien im Volumen und an der Oberfläche berechnet. Berücksichtigt werden lediglich die nächsten Nachbarn, ideale Mischung der beiden reinen Metalle wird dabei vorausgesetzt, Größenunterschiede in den atomaren Radien werden vernachlässigt. Das Modell sagt die im System Cu-Ni gefundenen Ergebnisse recht

gut voraus, dagegen ergeben sich bei anderen Legierungssystemen zum Teil große Abweichungen zwischen Theorie und Experiment /76/.

Für die Segregation einer Komponente ist die freie Enthalpie der Oberfläche bestimmend. Sie kann angegeben werden nach der Helmholtz'schen Gleichung mit

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Segregation kann nicht in beliebig großem Ausmaß stattfinden. Wenn die Atome zu ihren bevorzugten Plätzen wandern, geben sie dabei ihre zufällige statistische Verteilung in der Legierung auf. Die treibende Kraft für die Segregation von Kupfer in Cu-Ni-Legierungen ist die kleinere Oberflächenspannung des Kupfers /76,77/.

Die in den Cu-Ni-Legierungen erhaltene Oberflächenzusammensetzung hängt dabei auch stark von der Art ab, mit der die Legierungen hergestellt worden sind. In der Literatur werden die verschiedensten Herstellungsverfahren beschrieben. Sie reichen vom Zusammenschmelzen der Metalle unter verschiedenen Gasatmosphären oder der elektrolytischen Abscheidung über Verfahren, die beiden Metalle zusammen oder in mehreren Schichten nacheinander im Vakuum aufzudampfen bis hin zur Reduktion gemischter Hydroxide oder der Zersetzung der Halogenide.

Die in früheren Arbeiten an polykristallinem wie einkristallinem Material häufig angewandten Temperungstemperaturen ($800 < T < 1200$ K) werden von Webber und Chadwick /78/ an Einkristallen der Zusammensetzung 5% Cu-95 % Ni nochmals verwendet. Sie finden dabei bereits bei 870 K eine bemerkenswerte Verdampfung von Kupfer und von 10% Nickel. In diesem Temperaturbereich wird die Zusammensetzung der Oberfläche demnach nicht allein von der Tendenz des Kupfers zu segregieren bestimmt, sondern auch von einer merklichen Verdampfung des Kristalls. Es zeigt sich zusätzliche eine Abhängigkeit der Verdampfungsrate von der Güte des Einkristalls. Daß diese Beobachtung von

anderen Autoren nicht gemacht wurde, begründen Webber et al. damit, daß die meisten Arbeiten mit Legierungen höherer Kupferkonzentration ($> 10\%$ Cu im Volumen) durchgeführt wurden und damit ein genügend großes Kupfer-Reservoir zur Nachdiffusion in die Oberfläche zur Verfügung stand.

Es ergibt sich zusätzlich die Frage, ob das an die Oberfläche segregierende Kupfer im wesentlichen aus der "sub-surface"-Region stammt und hier zwangsläufig zu einer Entleerung der Schichten unterhalb der Oberfläche führt oder ob die Abnahme der Kupferkonzentration ins Volumen kontinuierlich verläuft. Webber et al. /78/ berechnen für ihren Kristall, daß für eine halbe Monoschicht Kupfer in der Oberfläche zehn Volumenschichten geleert werden müßten. Eine Methode, Oszillationen der Kupferkonzentration zu untersuchen, ist die Aufnahme eines Tiefenprofils. Für den Fall, daß die Region unterhalb der Oberfläche entleert worden ist, müßte sich im Konzentrationsprofil ein nur aus Nickel bestehender Bereich zeigen. Die von Webber für eine 5 % Kupfer enthaltende Legierung durchgeführten Messungen zeigen ausgedehnte Abscheidung bis zu 85 % Kupfer innerhalb der ersten 0,3 nm, danach tritt für Schichten von 0,3 bis 0,6 nm ein starker Abfall der Kupferkonzentration bis auf 5 % auf. In 0,6 bis 1,2 nm Tiefe steigt der Anteil des Kupfers wieder auf ca. 8 % an und erhöht sich zwischen 1,2 und 2,4 nm auf 17 %. In Legierungen mit 50 % Kupfergehalt sind solche Schwankungen nicht so ausgeprägt. 90 bis 100 % Kupfer bilden die ersten 0,3 bis 0,4 nm, darauffolgende Schichten zeigen nahezu Volumenzusammensetzung. Frühere Arbeiten /79/ sagen eine Segregation von Kupfer innerhalb der ersten vier Atomlagen voraus, allerdings ohne die oben erwähnten Oszillationen. Dagegen ergeben Modellrechnungen /80/ für gestufte einkristalline 5 % Cu- 95 % Ni- Legierungen bei 773 und 923 K ebenfalls Schwankungen der Kupferkonzentration innerhalb der ersten vier Atomlagen. Experimentelle Hinweise für Oszillationen des Kupfergehalts nahe der Oberfläche einer solchen Legierung werden von Ng et al. /81/ bei feldionenmikroskopischen Untersuchungen gefunden.

Ein weiteres Ergebnis der Modellrechnungen von King et al. /80/ ist,

daß das Ausmaß der Kupfersegregation in Einkristallen außer von der Volumenzusammensetzung und der Temperatur auch abhängig ist von der Orientierung der Stufen in der Oberfläche und von der Gasatmosphäre, der die Legierung ausgesetzt ist:

Besonders die Tatsache, daß die Zusammensetzung der Oberfläche von Cu-Ni-Legierungen beeinflusst werden kann durch das sie umgebende Gas (korrosive Chemisorption), hat in der Vergangenheit zu einer verwirrenden Vielzahl widersprüchlicher Meßergebnisse geführt. Nickelreiche Oberflächen werden erhalten durch Oxidation von verschiedenen Legierungen mit Stickstoffmonoxid /82/, während diesselben Legierungen eine Kupferanreicherung der Oberfläche zeigen, wenn mit Sauerstoff bei 500°C oxidiert wird. Andererseits beschreiben Helms et al. /83/ für die Sauerstoffadsorption bei 300°C eine Zunahme des Nickelgehalts in der Oberfläche ihrer Einkristalle, während bei Raumtemperatur keine Änderung der Zusammensetzung erfolgen soll. Ertl und Küppers /84/ finden in frühen Experimenten zur Adsorption von Kohlenmonoxid auf Cu-Ni-Legierungen mit einem Nickelgehalt von mehr als 45 %, daß das CO ein Verhalten zeigt, das für seine Bindung an Nickelatome spricht und folgern daraus, daß die Oberfläche reich an Nickel sei. Helms /85/ findet in vergleichbaren Experimenten hingegen eine im wesentlichen aus Kupfer bestehende Oberfläche. Er erklärt den Unterschied zu den Arbeiten von Ertl /84/ damit, daß seine Legierungen genügend lang getempert worden waren, um ein Segregationsgleichgewicht der Oberfläche mit dem Volumen zu erreichen.

Das Adsorptionsverhalten von CO auf gesputterten Oberflächen hingegen ist sehr ähnlich der Adsorption von CO auf reinem Nickel. Nickelreiche Oberflächen werden also z.B. auch durch den Reinigungsprozeß erhalten, eine Tatsache, die leicht zu verstehen ist, da Kupfer präferentiell gesputtert wird.

Viele Arbeiten /86-91,12/ beschäftigen sich daher auch mit dem Einfluß des Ionenbombardements auf die Oberflächenzusammensetzung der Legierungen. Dabei wird gefunden, daß die Sputterausbeuten sich nicht monoton mit der Zusammensetzung ändern, sondern relativ übergangslos

vom Wert für reines Nickel zum Wert für reines Kupfer wechseln, sobald der Volumenanteil des Kupfers über 90 % beträgt.

Als allgemeine grobe Regel wird von Ponec et al. /76/ angenommen, daß ein Anteil von 5 bis 10 % Kupfer im Volumen der Legierung zu einer Abnahme der Nickelkonzentration in der Oberfläche führt. Bei weiterem Erhöhen des Kupferanteils sollen über einen weiten Konzentrationsbereich nur ca. 10 ± 6 % der Oberfläche aus Nickel bestehen. Ab einer Kupferkonzentration von 70 bis 80 % im Volumen besteht die Oberfläche aus reinem Kupfer.

In Tabelle 6 werden auszugsweise aus der Fülle der Informationen in der Literatur einige Volumen- und Oberflächenzusammensetzungen miteinander verglichen.

Untersuchungen der Elektronenzustandsdichten in Cu-Ni-Legierungen ergeben, daß die Bänder von Kupfer und Nickel über den gesamten Bereich möglicher Zusammensetzungen im wesentlichen individuell erhalten bleiben /93/ und die elektronische Struktur der Oberfläche bestimmt wird von ihrer Zusammensetzung /94,95/. Spicer et al. /96/ beobachten durch Variation der Photonenenergie eine Oszillation im Kupfergehalt der Schichten, die unter der Oberfläche liegen.

Da die Kupfer- und Nickelatome ihre individuellen Eigenschaften trotz Legierungsbildung beibehalten, ist auch verständlich, daß keine der erwähnten Arbeiten von einer chemischen Verschiebung der Kupfer- oder Nickelsignale oder von Signalformveränderungen in den Augerspektren berichten, wie sie z.B. in einer Legierung aus Uran und Titan beobachtet worden sind /97/.

Volumen- zusammensetzung	Oberflächen- zusammensetzung	Cu:Ni	Methode	Temperatur	Typ	Ref.
58:42		42:58	Ar-Beschuß/AES	Raumtemperatur	-	/12/
20:80		35:65	Tempern/AES	500°C	kaltgewalzt	/90/
50:50		39:61	Ar-Beschuß(500eV)/AES	- 150°C	coevap.	/87/
50:50		43:57	Ar-Beschuß(500eV)/AES	Raumtemperatur	coevap.	/87/
60:40		56:44	Ar-Beschuß(500eV)/AES	Raumtemperatur	coevap.	/89/
60:40		48:52	Ar-Beschuß(2000eV)/AES	Raumtemperatur	coevap.	/89/
60:40		44:56	Ar-Beschuß(700eV)/SIMS	Raumtemperatur	-	/88/
20:80		84:16	Ionenstreuung	527°C	-	/92/

Tabelle 6: Zusammenstellung einiger Volumen- und Oberflächenzusammensetzungen des Systems Cu-Ni aus der Literatur.

V.3 Aufgabenstellung

Über das System Cu-Ni liegt eine Fülle von Informationen vor, die die Zusammensetzung der Oberflächen polykristalliner und einkristalliner Legierungen betreffen. Die mit Hilfe verschiedener Untersuchungsmethoden (z.B. UPS, AES, Tiefenprofil, Adsorption) erhaltenen Ergebnisse können einander durchaus widersprechen, denn die Zusammensetzung einer Cu-Ni-Legierungsoberfläche ist in jedem Fall abhängig von der Art des durchgeführten Experiments und seiner Dauer. Wird die Augerelektronenspektroskopie verwendet, muß beachtet werden, daß keine Aufheizung des Festkörpers durch den Elektronenstrahl stattfindet. Röhl et al. /98/ konnten zeigen, daß diese Aufheizung eine Interdiffusion von Cu-Ni-Sandwichschichten bewirkt.

Die Interdiffusion von dünnen Kupfer- und Nickelschichten wird vor allem technisch dort bedeutsam, wo Nickel als Diffusionssperre vorgeschlagen wird. Ho et al. /99/ untersuchten das Interdiffusionsverhalten bei Temperaturen bis zu 680 K in Abhängigkeit von der Schichtdicke und fanden, daß die Diffusion von Kupfer in Nickel zwar eine kleinere Aktivierungsenergie besitzt ($126,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) als die Diffusion von Nickel in Kupfer (141 kJ mol^{-1}). Hingegen unterscheiden sich die Diffusionskoeffizienten erheblich. Der Wert für Nickel in Kupfer ist um den Faktor 10^3 größer als der Wert von Kupfer in Nickel.

Andererseits würde man wegen der allgemein beobachteten Kupfersegregation erwarten, daß sich in jedem Fall eine kupferreiche Oberfläche ausbildet. In der vorliegenden Arbeit wurde die Frage gestellt, ob es möglich ist, definierte Zusammensetzungen der Legierungsoberfläche zu erzeugen, wenn Nickel auf Kupfer geschichtet wird und getempert wird. Desweiteren interessierte, ob sich die Zusammensetzung der durch Tempern erhaltenen Oberfläche unterscheidet von der Bruttozusammensetzung. Außerdem sollte untersucht werden, ob eine Deckschicht aus Kupfer auf einer Nickelunterlage ebenfalls eine Oberfläche ergibt, in der beide Metalle enthalten sind, oder ob das Segregationsverhalten von Kupfer in diesem Fall zu einem Erhalt des Kupfers in der Oberfläche führt.

V.4 Versuchsdurchführung

Die Metallfilme werden auf Glassubstrat abgeschieden. Für die Herstellung der Nickelfilme wird direkt von der Wendel verdampft. Dazu muß ein Strom von 6,0 bis 6,3 A durch die Wendel fließen. Das Kupfer wird als Haken auf einer Trägerwendel aus Wolfram befestigt und im Vakuum zu einer Perle aufgeschmolzen. Das Aufschmelzen geschieht bei 4 A, später kann bereits bei 3 A abgedampft werden. Beim Kondensieren von Kupfer auf dem Substrat ist keine meßbare Temperaturänderung des Substrats beobachtet worden, Kondensieren von Nickel steigert die Substrattemperatur um ca. 15 Grad. Der Druckanstieg in der Apparatur ist abhängig von der jeweils verwendeten Aufdampfquelle (siehe Kapitel II).

Bevor der zweite Metallfilm aufgedampft wird, wird der als Unterlage dienende Film 30 Minuten bei 373 K getempert. Ein relatives Maß für die abgeschiedenen Schichtdicken beider Filme wird von dem senkrecht zur Wendelachse stehenden Schwingquarz abgelesen. Da die Stellung der Quarzoberfläche gegenüber den Wendeln wegen der verschiedenen eingesetzten Aufdampfvorrichtungen und Probenhalterkonstruktionen mehrfach verändert worden ist, kann eine allgemein anzuwendende Proportionalität zwischen den vom Quarz angezeigten Schichtdicken und denen, die nach der Atomabsorption berechnet worden sind, nicht festgestellt werden. Besonders bei den Nickelfilmen ist ein solcher Zusammenhang nicht zu erwarten, da die meisten Nickelfilme wegen ihres hohen Kohlenstoffgehalts in der Oberfläche mit Argonionen gereinigt werden mußten, bevor mit dem Tempern begonnen werden konnte.

Liegen saubere Oberflächen vor, wird in Schritten von 50 Grad die Temperatur des Probenhalters bis auf die maximal erreichbaren 573 K gesteigert. Während des Temperns werden Augerspektren aufgezeichnet. Die Temperungszeiten sind verschieden lang, das Tempern wird dann beendet, wenn im Augerspektrum keine merklichen Veränderungen der Signalintensitäten von Nickel und Kupfer mehr zu sehen sind.

In Abb. 17 ist dargestellt, wie sich bei fest eingestellter Temperungstemperatur die Konzentrationen verändern.

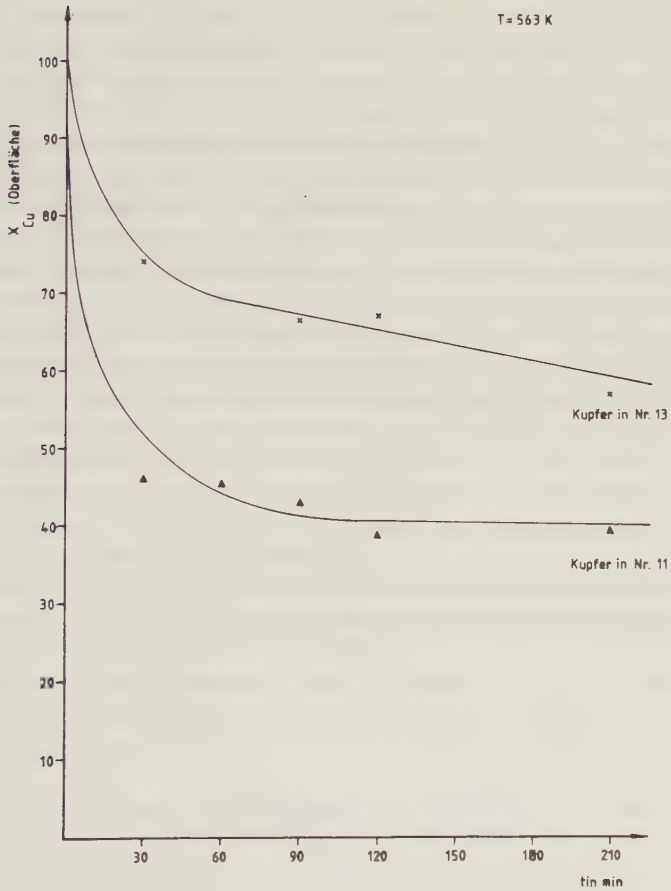


Abb. 17: Entwicklung der Kupferkonzentration als Funktion der Temperungszeit an zwei ausgewählten Beispielen

V.5 Berechnung der Oberflächenzusammensetzung

Da die Kupfer- und Nickelatome ihre individuellen Eigenschaften nicht verändern, wenn sie gemischt werden, unterscheiden sich die Augersignale der beiden Elemente im gemischten Zustand nicht von denen der reinen Stoffe. Unter der Voraussetzung, daß die Intensität eines Augerpeaks proportional zur Konzentration des betreffenden Elements ist, kann also aus den jeweiligen Peak-zu-Peak-Höhen von einem Kupfer- und einem Nickelsignal eine mittlere Konzentration berechnet werden. Das zur Verfügung stehende Spektrometer löst die oberflächenempfindlichen Signale von Kupfer (60 eV bzw. 105 eV) und Nickel (61 eV bzw. 102 eV) nicht auf. Aus diesem Grund muß man für die Analyse auf das Kupfersignal bei 920 eV bzw. auf das Nickelsignal bei 716 eV zurückgreifen. Wegen der größeren Austrittstiefe dieser Augerelektronen höherer kinetischer Energie ($\approx 1,6$ nm) ergibt sich so eine über mehrere Schichten gemittelte Zusammensetzung der Oberfläche und nicht die exakten Oberflächenanteile der Elemente. Eine Segregation von Kupfer mit eventueller Entleerung der sub-surface-Region kann bei dieser Auswertmethode nicht beobachtet werden.

Durch den streifenden Einfall der Primärelektronen ist trotzdem eine größere Oberflächenspezifität gewährleistet.

Berechnet werden die Anteile von Kupfer und Nickel nach der von Hall und Morabito /15/ für binäre Systeme AB vorgeschlagenen Formel:

$$c_A = \left[1 + \frac{I_B}{I_A} \cdot P_{\text{rel}} \right]^{-1}$$

mit c_A = Anteil des Elements A in der Oberflächen

I_A, I_B = Peak-zu-Peak-Höhen der Elemente A und B

P_{rel} ist der relative Empfindlichkeitsfaktor für die Elemente A und B

und definiert als

$$P_{\text{rel}}(A,B) = \frac{I_A}{c_A} : \frac{I_B}{c_B}$$

mit c_A, c_B = Molenbruch der Komponenten A und B

P_{rel} kann aus der Literatur entnommen werden (z.B. aus /32/). Im vorliegenden Fall wird ein Bezug auf Daten vorgezogen, die an demselben System in derselben Apparatur gewonnen worden sind, da sich die Intensitäten und die Auflösung der Signale von reinem Kupfer und reinem Nickel zum Teil erheblich von denen der Standardspektren unterscheiden. Vor jedem Interdiffusionsexperiment werden Spektren der reinen Metalle registriert. Sie dienen als interner Standard. Der aus Palmberg's Spektrenkatalog ermittelte Empfindlichkeitsfaktor liegt bei 3,9 /32/. Die eigenen Empfindlichkeitsfaktoren liegen deutlich unter diesem Wert, beim Karussell in der Regel zwischen 2,4 und 3,0, beim quaderförmigen Probenhalter zwischen 1,6 und 2,5.

Zeitweise beim Tempern der reinen wie gemischten Filme beobachtete Signalformveränderungen des Kupfer-920 eV-Übergangs sind eine Folge zu großer Modulationsamplitude. Bereits von Grant /100/ wurden solche Veränderungen beschrieben. Auch Strausser /101/ weist auf Signalformverzerrungen bei zu groß gewählter Modulation hin.

V.6 Schichtdickenbestimmung

Jeder Glasträger wird nach dem Experiment entnommen, seine bedampfte Fläche A exakt vermessen und die auf ihm kondensierten Metallfilme in 4,4 %-iger Salpetersäure gelöst. Die nach der Atomabsorptionsanalyse erhaltenen Massen X /102/ werden auf folgende Weise in Schichtdicken S umgerechnet:

$$S = \frac{X}{A \cdot \rho}$$

Die Dichten ρ werden aus H. Staudé /103/ entnommen. Für Kupfer wird eine Dichte von $8,96 \text{ g cm}^{-3}$ eingesetzt, für Nickel eine Dichte von $8,91 \text{ g cm}^{-3}$.

Tabelle 7 enthält eine Zusammenstellung der aufgedampften Schichtdicken von Kupfer und Nickel. Das Symbol *) bezeichnet jeweils den als Deckschicht dienenden Film. Die letzte Spalte gibt den Molenbruch der Komponenten an, der eingenommen werden würde, wenn die beiden Metalle statistisch verteilt im Volumen vorlägen.

Tabelle 7:

Experiment Nr.	Schichtdicke		Molenbruch	
	Cu	Ni	Cu	Ni
1	321 nm	6 nm *)	0,98	0,02
2	181 nm *)	12 nm	0,94	0,06
3	35 nm	26 nm *)	0,58	0,42
4	45 nm *)	21 nm	0,69	0,31
5	491 nm	70 nm *)	0,88	0,12
6	26 nm	10 nm *)	0,73	0,27
7	55 nm *)	14 nm	0,78	0,22
8	95 nm	34 nm *)	0,74	0,26
9	119 nm	4 nm *)	0,97	0,03
10	190 nm	11 nm *)	0,95	0,05
11	5 nm *)	10 nm	0,33	0,67
12	10 nm *)	9 nm	0,52	0,48
13	14 nm *)	7 nm	0,69	0,31
14	14 nm *)	11 nm	0,56	0,44
15	7 nm *)	13 nm	0,37	0,63
16	7 nm *)	4 nm	0,63	0,37
17	6 nm *)	11 nm	0,36	0,64

Die Experimente Nr. 1 bis 6 wurden am Trägerkarussell durchgeführt, alle anderen am quaderförmigen Probenhalter.

V.7 Intensitätsschwankungen während des Temperns

Da der Elektronenstrahl lokal zu einer Erwärmung des Metalls und verstärkt zu Diffusion in Schichten führen kann, werden die Primärelektronen nach Möglichkeit nur für die Dauer eines Spektrums auf die Probe gerichtet. Während des Temperns wird das Spektrometer entweder abgeschaltet oder die Probe vom Elektronenstrahl weggedreht. Beide Methoden sind für die Meßgenauigkeit nachteilig. Mit dem verwendeten Spektrometer läßt sich nach Einschalten nur schwer dieselbe Primärelektronenenergie und Emission einstellen, die vorher verwendet worden war. In der Regel sind mindestens 20 Minuten Anlaufzeit notwendig, um konstante Meßbedingungen herzustellen. Es ist daher günstiger, das Spektrometer in Betrieb zu lassen und die Probe aus dem Strahl herauszudrehen. Beim Zurückholen der Probe wird eine Kontrolle der Justierung des Elektronenstrahls vorgenommen und anschließend spektroskopiert. Ob jedesmal derselbe Oberflächenbereich der Probe betrachtet wurde, ist nicht sicher.

Am Beispiel eines frisch aufgedampften Kupferfilms wurde der Einfluß der oben beschriebenen Untersuchungsmethode auf die Signalintensitäten während des Temperungsvorgangs untersucht. Die weitaus stärksten Schwankungen der Intensität beobachtet man am 920 eV-Übergang: für korrigierte Daten (Intensität des betrachteten Übergangs als Peak-zu-Peak-Höhe bezogen auf die Gesamtintensität im Spektrum) ergeben sich Schwankungen von 7 %. Relativ unbeeinflusst erscheint dagegen der 105 eV-Übergang mit einer Schwankungsbreite von 0,5 %. Größere Abweichungen sind meist begleitet von einem Abdriften der Emission und einer Veränderung der Primärenergie, mit der vor allem während der Anlaufphase oder nach sehr langem Dauerbetrieb des Spektrometers gerechnet werden muß.

Die Untersuchung eines frisch aufgedampften Nickelfilms besonders im Hinblick auf Schwankungen des zur Auswertung benutzten 716 eV-Signals ergab keine derartig starken Veränderungen während des Temperns. Lediglich beim oberflächenempfindlichen 61 eV-Signal findet man eine Abnahme des Peak-zu-Peak-Verhältnisses beim Tempern, die jedoch konform geht mit der Zunahme von Kohlenstoff auf der Oberfläche.

V.8 Ergebnisse und Diskussion

Es war Aufgabe dieser Arbeit herauszufinden, ob eine Oberfläche erhalten werden kann, die sowohl Kupfer als auch Nickel enthält, wenn die beiden Metalle in Schichten übereinandergedampft werden. Deshalb wurde für verschiedene Bruttozusammensetzungen zuerst untersucht, welche Zusammensetzung der Oberfläche sich einstellt, wenn das Nickel auf dem Kupfer oder das Kupfer auf dem Nickel abgeschieden worden ist. Außerdem interessierte, ob für das Interdiffusionsverhalten von Kupfer in Nickel und Nickel in Kupfer eine Schichtdickenabhängigkeit besteht. Deshalb wurden Filme gleicher Bruttozusammensetzung und gleicher Reihenfolge, jedoch unterschiedlicher Schichtdicke untersucht.

Alle erhaltenen Oberflächenzusammensetzungen sind in Tab. 8, aufgeschlüsselt nach der Reihenfolge, in der die Metalle aufgedampft worden sind, zusammengefaßt. In den Abb. 18 und 19 werden für die Experimente Nr.9 und Nr.14 Augerspektren gezeigt, die den Zustand der Oberfläche darstellen, wie sie nach dem Tempern vorgelegen hat.

Die Tabelle und die beiden Abbildungen finden sich in Kapitel V.8.2.

V.8.1 Gegenüberstellung der Filme Kupfer auf Nickel und Nickel auf Kupfer

In einigen Experimenten wurde auf eine Nickelunterlage Kupfer aufgedampft und die Interdiffusion des Nickels durch das Kupfer beobachtet. Die sich aus der Bruttozusammensetzung bei einem solchen Experiment ergebenden Molenbrüche von Kupfer und Nickel wurden in einem weiteren Versuch nochmals eingestellt, bei dem jedoch Kupfer als Unterlage und Nickel als Deckschicht diente. In den Experimenten Nr.2 (Cu auf Ni) und Nr.10 (Ni auf Cu) ist es gelungen, neben derselben Bruttozusammensetzung auch sehr ähnliche Schichtdicken zu erzielen. Durch das Tempern von Film Nr.2 zwischen 523 und 553 K über 260 Minuten konnte das Nickel durch die Kupferschicht diffundieren. Die zuletzt erhaltene Zusammensetzung der Oberfläche zeigte 55 % Kupfer und 45 % Nickel.

Im gegenläufigen Experiment mußte 181 Minuten lang bei 553 K getempert werden, bis keine Veränderung der betrachteten Signalintensitäten mehr zu beobachten war. Dieser Film Nr.10 zeigte am Ende eine Zusammensetzung von 75 % Kupfer und 25 % Nickel.

Die beiden Experimente zeigen zunächst einmal, daß in beiden Fällen eine Diffusion aus der unten liegenden Schicht an die Oberfläche stattgefunden hat. Offensichtlich besteht aber ein Unterschied in der resultierenden Zusammensetzung der oberflächennahen Schicht, wenn dieselben Anteile der beiden Metalle in verschiedener Reihenfolge übereinandergeschichtet werden. Die höhere Kupferkonzentration in Film Nr.10 im Vergleich zu Film Nr.2 könnte zunächst erklärt werden mit der Tendenz des Kupfers, wegen seiner kleineren Oberflächenspannung bevorzugt an der Oberfläche des Metallfilms vorzuliegen. Eine reine Kupferoberfläche scheint jedoch nach dem mit Film Nr.2 erhaltenen Ergebnis das Nickel weder prinzipiell daran hindern, durch das Kupfer zu diffundieren noch einen Anteil in der oberflächennahen Schicht einzunehmen, der unerwartet hoch ist, höher, als es der Bruttozusammensetzung entspricht.

Das Ergebnis der beiden Experimente ist besonders interessant, wenn man die Bruttozusammensetzung der beiden Filme betrachtet, denn der Nickelgehalt ist extrem klein gehalten worden (5 bis 6 % des Gesamtfilms). Während in Legierungen mit mehr als 80 % Kupfer in der Regel eine sehr kupferreiche Oberfläche vorliegen soll /76/, zeigte sich hier eine wesentlich höhere Konzentration des Nickels. Bei Film Nr.2 muß sogar eine weitgehende Wanderung des Nickels durch den Kupferfilm stattgefunden haben. Die Betrachtung dieses Films nach dem Experiment ließ nämlich keine graumetallische Schicht von Nickel auf dem Glasträger mehr erkennen. Dagegen erschien der ganze Film graurot auf beiden Seiten. Im Film Nr.10 hatte die Oberfläche ein ähnlich grau-rotes Aussehen, während die Rückseite am Glasträger weiterhin Kupferfarbe zeigte. Das als Unterlage dienende Kupfer hat demnach die Deckschicht aus Nickel durchdrungen, während das Nickel in der umgekehrten Richtung nicht völlig durch das Kupfer gelangen konnte. Möglicherweise ist die

Diffusion des Kupfers in die Nickeldeckschicht bei Film Nr.10 dadurch erleichtert worden, daß der Nickelfilm vor dem Temperungsbeginn gesputtert werden mußte, also größere Defekte aufwies, als es in einem nach dem Sputtern getemperten Film der Fall ist.

Etwas andere Verhältnisse liegen beim Vergleich der Filme Nr.14 und Nr.3 vor. Hier wurden zwar wiederum vergleichbare Bruttozusammensetzungen realisiert, allerdings unterscheiden sich die Schichtdicken der Filme.

In Film Nr.14 wurde auf einen 11 nm dicken Nickelfilm ein 14 nm dicker Kupferfilm aufgedampft. Es liegen also etwa gleich große Mengen der beiden Metalle vor. Tempern über 223 Minuten bei 560 K ergab eine Zusammensetzung der oberflächennahen Schicht von 68 % Kupfer und 32 % Nickel. Während also, beginnend mit einer Oberfläche aus reinem Kupfer, zwar das Nickel hindurchwandert, bleibt trotzdem eine Oberfläche übrig, die mehrheitlich aus Kupferatomen besteht. Der Film hat einheitlich graues Aussehen.

Im gegenteiligen Experiment wurde bei Film Nr.3 auf 35 nm Kupfer ein 21 nm dicker Nickelfilm aufgedampft. Nach 292 Minuten bei Temperaturen zwischen 523 und 557 K ergab sich eine Oberfläche, die zu 26 % aus Kupfer und zu 74 % aus Nickel besteht. Der dickere Film zeigt also auch nach dem Tempern mehr Nickel als Kupfer in der oberflächennahen Zone. Auch er ist durchmischt. Sein Aussehen auf beiden Seiten ist grau.

Die Filme Nr.7 und Nr.8 haben eine Bruttozusammensetzung von Cu/Ni $\approx$ 3:1. Auf den gesputterten und ungetemperten Nickelfilm von 14 nm Dicke wurden in Experiment Nr.7 55 nm Kupfer kondensiert. Tempern bei 583 K für 87 Minuten ergab einen Anteil von 64 % Kupfer und 36 % Nickel in der Oberfläche. In Film Nr.8 wurden auf 95 nm Kupfer 34 nm Nickel abgeschieden. Wie bereits in dem vorher beschriebenen Versuch einer 1:1-Bruttozusammensetzung blieb nach dem Tempern die Oberfläche reich an Nickel, wenn Nickel obenauf liegt. Es ergab sich nach 63 Minuten bei 560 K eine Oberfläche aus 36 % Kupfer und 64 % Nickel. Film Nr.7 hatte

graues Aussehen, während Film Nr.8 an der Oberfläche grau erschien, von der Glasseite her aber noch eindeutig Kupfer zu erkennen war.

Im Gegensatz zur allgemeinen Erwartung, daß sich in jedem Fall eine an Kupfer angereicherte Oberfläche ausbilden sollte, gelangten die aus der Unterlage stammenden Nickelatome mindestens im selben Maß an die Oberfläche wie die Kupferatome, wenn diese durch eine Nickelschicht wandern mußten. Die Zusammensetzung der Oberfläche von Filmen, die zu Beginn mit Kupfer bedeckt waren, scheint nicht so sehr von der Bruttozusammensetzung abhängig zu sein. Sowohl der 1:1-Cu:Ni-gemischte Film Nr.14 als auch der 3:1-Cu:Ni-gemischte Film Nr.7 ergaben etwa diesselben Anteile von Kupfer und Nickel in der oberflächennahen Schicht, nachdem das Tempern beendet worden war.

Bildet Nickel die Deckschicht, kommt es nur für sehr hohe Anteile von Kupfer an der Bruttozusammensetzung (Film Nr.10) zu einer kupferreichen Oberfläche. Im Bereich mittlerer Zusammensetzungen dringt das Kupfer zwar durch die Nickelschicht, kann aber nicht als Hauptbestandteil in der Oberfläche auftreten. Es reichert sich allerdings umso mehr Kupfer in der oberflächennahen Zone an, je größer der Bruttoanteil des Kupfers ist. Bei Film Nr.8, in dem 75 % des Films aus Kupfer bestehen, tritt etwa 10 % mehr Kupfer an die Oberfläche, als dies im Film Nr.3 (1:1-Verhältnis) der Fall ist.

V.8.2 Filme derselben Zusammensetzung mit unterschiedlichen Schichtdicken

Um den Einfluß der Schichtdicken zu untersuchen, wurden einige Experimente mit gleichen Bruttozusammensetzungen, aber unterschiedlichen Schichtdicken durchgeführt. Das Metall, das die Unterlage bildete, wurde im Kontrollexperiment nicht gegen das die Deckschicht bildende Metall ausgetauscht.

So bestand z.B. in den Filmen Nr.1 und Nr.9 die Unterlage jeweils aus Kupfer, die Deckschicht aus Nickel. Bei Nr.1 wurden auf 321 nm Kupfer 6 nm Nickel ($\text{Cu:Ni} \approx 50:1$) aufgedampft. Nach Tempern während 216 Minuten bei 516 K und weiteren 8 Minuten bei 573 K ergab sich aus den Peak-zu-Peak-Höhen ein Anteil von 58 % Nickel und 42 % Kupfer in der Oberfläche.

Das entsprechende Experiment Nr.9 mit 119 nm Kupfer als Unterlage und 4 nm Nickel als Deckschicht ergab eine recht ähnliche Zusammensetzung nach Tempern bei 573 K während 204 Minuten. Die Oberfläche bestand nun aus 57 % Nickel und 43 % Kupfer.

Diese Ergebnisse stimmen recht gut überein und zeigen sogar dieselbe Oberfläche wie bei Experiment Nr.2, in dem Kupfer auf Nickel gedampft worden war. Sie stehen andererseits in krassem Widerspruch zu Experiment Nr.10, in dem, obwohl die Nickeldeckschicht beinahe das Doppelte bzw. das Dreifache der Schichtdicke von Experiment Nr.1 bzw. Nr.9 eingenommen hat, trotzdem viel mehr Kupfer an der Oberfläche gefunden worden ist.

Repräsentativ für eine Bruttozusammensetzung von $\text{Cu:Ni}=3:1$ wurden die Filme Nr.6 und Nr.8 in der folgenden Weise hergestellt. Jeweils auf eine Kupferunterlage wurde Nickel aufgedampft. In Nr.6 wurden auf 26 nm Kupfer 10 nm Nickel geschichtet und 318 Minuten bei 527 K getempert (eine höhere Temperatur war, ohne das Experiment zu gefährden, mit dem Trägerkarussell nicht mehr möglich). Danach ergab sich eine Oberflächenzusammensetzung von 18 % Kupfer und 82 % Nickel. Das entsprechende Experiment Nr.8 mit 95 nm Kupfer darunter und 34 nm Nickel darüber zeigte 25 % Kupfer und 75 % Nickel in der oberflächennahen Schicht, nachdem während 20 Minuten von Raumtemperatur auf 573 K hochgeheizt worden war. Anschließend mußte gesputtert werden, da der Kohlenstoff die Metallsignale fast völlig verdeckte. Die endgültige Zusammensetzung dieses Films nach Sputtern und Tempern wies einen höheren Kupfergehalt auf als Nr.6, nämlich 36 % Kupfer und 64 % Nickel. Wieder bestätigte sich die Beobachtung, daß die oberflächennahe Schicht mehrheitlich aus dem Metall besteht, das ursprünglich als Deckschicht verwendet wurde. Der größere An-

teil von Kupfer in Film Nr.8 im Vergleich zu Film Nr.6 ist auf die höhere Temperungstemperatur zurückzuführen.

Umgekehrt wurde bei den Filmen Nr.4 und Nr.13 verfahren. Hier bildete das Nickel die Unterlage und das Kupfer die Deckschicht. Das hat den Vorteil, daß das Nickel vor dem Kondensieren des zweiten Metalls gesputtert und getempert werden konnte, ohne daß dadurch massiv in das System eingegriffen werden mußte. So konnte der auf den Nickelfilmen befindliche Kohlenstoff entfernt werden. In Nr.4 lagen auf 21 nm Nickel 45 nm Kupfer. Tempern auf 523 K während 398 Minuten ergab eine Zusammensetzung der Oberfläche aus 65 % Kupfer und 35 % Nickel. Der Film hatte rötlich-graues Aussehen.

Ziemlich ähnliche Verhältnisse fanden sich, als auf 7 nm Nickel 14 nm Kupfer kondensiert worden waren. Die nach Tempern von Film Nr.13 für 210 Minuten bei 563 K erhaltene Oberfläche zeigte 62 % Kupfer und 38 % Nickel, der Film war durchscheinend, aber homogen grau gefärbt.

Für Gesamtfilmdicken von mehr als 20 nm findet man demnach keine ausgeprägte Abhängigkeit der durch Tempern erhaltenen Oberflächenzusammensetzung von den eingesetzten Schichtdicken (Diffusionswegen). Solange diesselben relativen Mengen der beiden Metalle verwendet worden sind und das Aufeinanderdampfen in der gleichen Reihenfolge stattgefunden hat, stellte sich - mit geringen Abweichungen - eine Oberfläche ein, die ein ähnliches Verhältnis von Kupfer und Nickel aufwies.

Die Filme Nr.12 und Nr.14 lagen bezüglich der Gesamtschichtdicke gerade an der Grenze. Bei ähnlicher Bruttozusammensetzung und Kupfer auf Nickel findet man bei der etwas dünneren Kupferschicht (10 nm) in Film Nr.12 mehr Nickel in der Oberfläche als bei Film Nr.14, in dem die Deckschicht aus Kupfer 14 nm dick war. Es ergab sich nach 308 Minuten bei 563 K in diesem Film eine Oberfläche aus 68 % Kupfer und 32 % Nickel. Der Film Nr.12 wurde bei derselben Temperatur 210 Minuten getempert und wies am Ende 57 % Kupfer und 43 % Nickel auf. Beide Filme hatten einheitlich graues Aussehen, der Film Nr.12 war auf Grund seiner kleineren Gesamtschichtdicke halbtransparent, der Film Nr.14 dagegen optisch dicht.

Größere Unterschiede der erhaltenen Oberflächenzusammensetzungen ergaben sich beim Übergang zu kleineren Gesamtschichtdicken. Diese Experimente sind in Tabelle 8 mit *) gekennzeichnet. Trotz gleicher Bruttozusammensetzung wurden Oberflächen erhalten, die unsystematisch aus Nickel und Kupfer aufgebaut waren. Besonders interessant in diesem Zusammenhang waren die Ergebnisse, die an den Filmen Nr.16 und 17 erhalten wurden. Es wurde auf eine Nickelunterlage Kupfer aufgedampft. Nach derselben Temperungszeit bei derselben Temperatur (308 Minuten bei 573 K) ergab sich eine Oberfläche aus 68 % Kupfer und 32 % Nickel im Experiment Nr.16 und 65 % Kupfer und 34 % Nickel im Experiment Nr. 17, obwohl die Bruttozusammensetzung der Filme unterschiedlich ist. Film Nr.16 hat den höheren Kupfergehalt, Film Nr.17 den höheren Nickelgehalt. Der in dickeren Filmen gemachten Beobachtung zufolge hätte also Film Nr.16 den größeren Kupferanteil gegenüber Film Nr.17 besitzen sollen. Stattdessen bildete sich eine Oberfläche aus, die trotz unterschiedlicher Ausgangssituationen dieselben Anteile von Kupfer und Nickel enthielt.

Während offensichtlich auch dickere Kupferfilme kein Diffusionshindernis für das Nickel darstellen (Beispiel Nr.2), konnte in Experiment Nr.5 (70 nm Nickel auf Kupfer) selbst nach 200 Minuten bei 573 K noch kein Kupfersignal beobachtet werden. Die Wirksamkeit von Nickel als Diffusionssperre /99/ scheint sich demnach ab einer gewissen Schichtdicke zu bestätigen.

Die von Sachtler gemachte Beobachtung, daß sich seine Filme bereits bei Raumtemperatur über Nacht ineinander vermischen, konnte nicht bestätigt werden. In allen Fällen, in denen die Metalle sowohl auf der Unterseite als auch auf der Deckschicht dieselbe Farbe aufwiesen, war getempert worden. Bei dickeren Filmen kann die Unterlage auch später noch von der Glasseite her identifiziert werden. So ist in den Filmen Nr.5,8 und 10 durch den Glasträger deutlich das Kupfer zu erkennen.

Film-Nr.	Kupfer auf Nickel		Nickel auf Kupfer		T K	t min
	Brutto Cu/Ni	Oberfläche Cu/Ni	Brutto Cu/Ni	Oberfläche Cu/Ni		
1			0,98/0,02	58:42	516/573	216/8
2	0,94/0,06	55:45			523-553	260
3			0,58/0,42	26:74	523-557	292
4	0,69/0,31	65:35			523	398
5			0,88/0,12	0 : 100	573	200
6			0,73/0,27	18:82	527	318
7	0,78/0,22	64:36			583	87
8						
9			0,74/0,26	36:64	560	63
10			0,97/0,03	57:43	573	204
11 *)	0,33/0,67	40:60	0,95/0,05	75:25	553	191
12	0,52/0,48	57:43			563	210
13	0,69/0,31	62:38			563	210
14	0,56/0,44	68:32			563	223
15 *)	0,37/0,63	51:49			573	308
16 *)	0,63/0,37	68:32			573	308
17 *)	0,36/0,64	65:34			573	308

Tabelle 8: Übersicht über experimentelle Bedingungen und Ergebnisse am System Cu-Ni

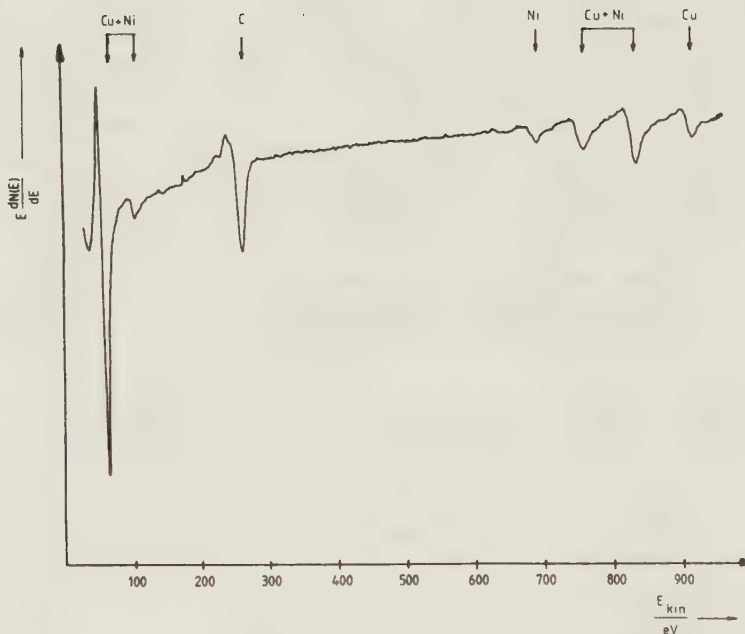


Abb. 18: Augerspektrum von Film Nr.9 nach Beendigung des Temperns.
Das Spektrum wurde bei einem Elektronenstrom von $12 \mu A$,
einer Primärenergie von $1,8 \text{ keV}$ und 4 V_{p-p} Modulation auf-
gezeichnet.

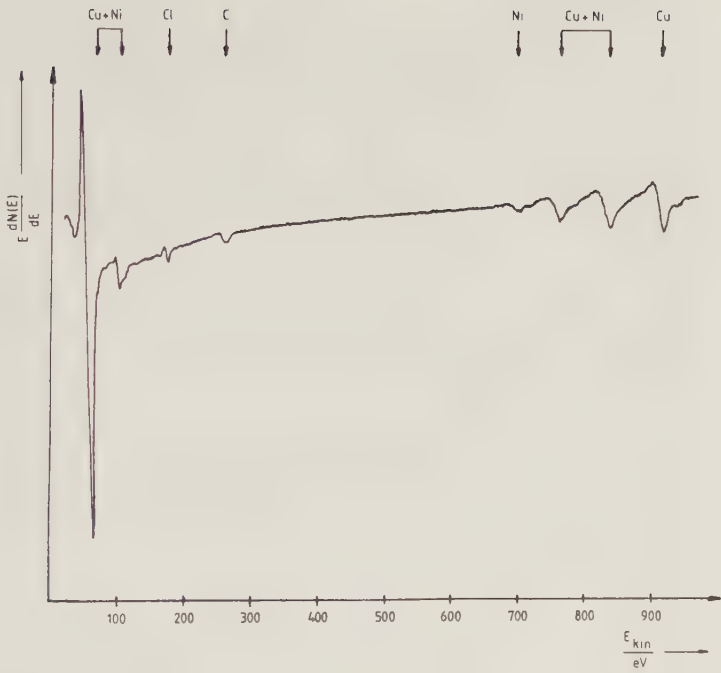


Abb. 19: Augerspektrum von Film Nr. 14 nach Berdigung des Temperns.

Das Spektrum wurde bei einem Elektronenstrom von $13 \mu\text{A}$, einer Primärenergie von $1,8 \text{ keV}$ und 4 V_{p-p} Modulation aufgezeichnet.

V.9 Zusammenfassung

Das Aufeinanderanschichten von Kupfer auf Nickel verhinderte in keinem Fall, daß während des Heizens das Nickel durch die Kupferschicht hindurchtrat. Die Bevorzugung einer kupferreichen Oberfläche, wie sie in vielen Legierungen, die getempert worden sind, beschrieben wurde /z.B. 72-74, 76, 78, 92/ konnte bei den Interdiffusionsexperimenten nicht festgestellt werden. Es konnten sogar nickelreiche Oberflächen hergestellt werden, wenn das Nickel als Deckschicht diente.

Kupfer scheint nicht in unbegrenztem Maß eine Nickelschicht durchdringen zu können. So wurde mit einem 70 nm dicken Nickelfilm eine wirksame Diffusionssperre für das Kupfer gefunden.

Die erhaltenen Oberflächenzusammensetzungen waren, wenn sie sich einmal eingestellt hatten, nur noch durch eine Steigerung der Temperatur zu verändern, aber nicht mehr durch verlängertes Tempern bei der einmal erreichten Temperatur, und lassen so den Schluß zu, daß ein Gleichgewicht erreicht worden ist.

Die Zusammensetzungen der oberflächennahen Schicht, die erhalten werden, wenn das Kupfer unterschiedlich stark an der Bruttozusammensetzung beteiligt ist, sind in Abb. 20 zu sehen. Die Diagonale entspricht dabei dem Fall, in dem kein Unterschied zwischen der Zusammensetzung der Oberfläche und der Bruttozusammensetzung besteht. Zu erkennen ist eine deutliche Auftrennung der Filme, bei denen das Kupfer auf dem Nickel kondensiert worden war, gegenüber den Filmen, in denen das Nickel die Deckschicht bildete. Die Filme mit Kupfer als Deckschicht zeigen nach dem Tempern in der oberflächennahen Schicht nahezu Bruttozusammensetzung. Wird dagegen Nickel auf das Kupfer gedampft, ergab sich immer eine mit Nickel angereicherte Oberfläche. Dieses Verhalten ist nur dann zu verstehen, wenn man annimmt, daß das Kupfer in Nickel schlechter diffundiert als das Nickel in Kupfer. Ho /99/ bestimmte die Aktivierungsenergien für die Diffusion von Kupfer in Nickel und von Nickel in Kupfer und fand, daß die Diffusion von Kupfer in Nickel geringfügig begünstigt ist. Allerdings unterscheiden sich die von ihm

erhaltenen Vorfaktoren erheblich. Der Vorfaktor für die Diffusion von Nickel in Kupfer ist etwa um den Faktor 1000 größer als der entsprechende für die Diffusion von Kupfer in Nickel.

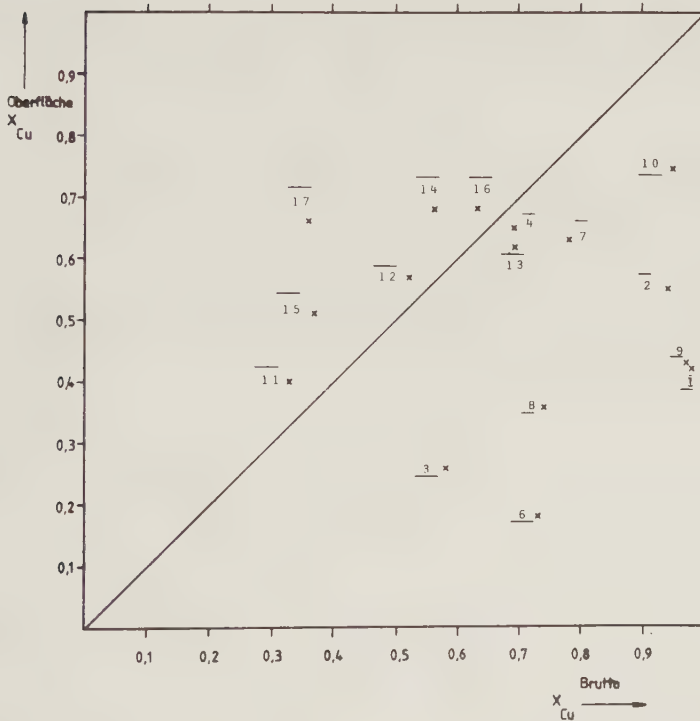


Abb. 20: Kupferanteil der oberflächennahen Schicht verschiedener Legierungsfilme in Abhängigkeit von dem Kupferanteil der Bruttozusammensetzung.
Die kleinen Zahlen entsprechen den Filmnummern; Querstrich über der Zahl bedeutet : Cu auf Ni, Querstrich unter der Zahl bedeutet: Ni auf Cu.

Es sollte untersucht werden, ob durch sukzessives Aufdampfen und anschließendes Tempern vorbestimmbare Oberflächen erreicht werden können. Die Ergebnisse zeigen, daß dies höchstens mit Kupfer als Deckschicht zu erreichen ist. Die auf diese Weise hergestellten Oberflächen zeigen etwa die Bruttozusammensetzung, von der ausgegangen wurde.

Wegen der aus der Literatur bekannten Tendenz des Kupfers zu segregieren, wurden zunächst Filme bevorzugt, bei denen das Nickel auf dem Kupfer zu liegen kam. Gerade diese Filme erwiesen sich als unbrauchbar bezüglich einer Vorhersage der resultierenden Oberfläche.

Eine Segregation des Kupfers konnte nicht beobachtet werden. Die zur Auswertung benutzten Augersignale erhalten Beiträge aus tieferen Atomlagen, als es der eigentlichen Oberfläche entspricht. Die Aussagen in dieser Arbeit betreffen also nicht genau die Oberfläche, sondern die oberflächennahe Schicht. Wenn aber hier kaum Vorhersagen über die zu erhaltende Oberflächenzusammensetzung bei gegebener Bruttozusammensetzung gemacht werden können, trifft dies sicher auch auf die eigentliche Oberfläche zu.

Lebenslauf

	Hannelore Brigitte Hofmann
14.Juni 1954	geboren in Nürnberg
Eltern	Karlheinz Hofmann, techn. Angestellter Gertrud Hofmann, geb. Oriwoll, Hausfrau
1960 - 1964	Volksschule Nürnberg
1964 - 1973	Sigena-Gymnasium, Nürnberg
Mai 1974	Beginn des Chemiestudiums an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Juli 1978	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Februar 1981	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
März 1981 - Dezember 1981	Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler
seit Januar 1982	Beginn der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler
seit April 1984	wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie II

